Ueber Stärke und :: Stärkekleister ::

Hans Kaden

Ueber Stärke und Stärkekleister

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Techn. Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Johannes Kaden

Dipl.-Ing.

aus **Berlin.**

Referent:
Prof. Dr. C. J. Lintner.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Mai 1912.

Halle (Saale).
Buchdruckerei Hohmann
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0094

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. J. Lintner, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für sein liebenswürdiges Entgegenkommen und seine stets bereitwillige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die physikalische Beschaffenheit des Stärkekornes sowie die Vorgänge bei der Verkleisterung, Verflüssigung und Verzuckerung bilden seit langer Zeit den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Sie stehen auch heute noch im Mittelpunkt des Interesses.

In jüngster Zeit scheint man Schritt für Schritt einer Einigung und Klärung über den Bau der Stärkekörner zuzutreiben, doch gehen über die Vorgänge bei der Verkleisterung, Verflüssigung und Verzuckerung noch heute die Meinungen auseinander, und solange es nicht gelingt, diese Erscheinungen in überzeugender Weise zu erklären, ist man noch weit von der vollständigen Lösung des Stärkeproblems entfernt.

Die Ansichten der ältereren Forscher seien im folgenden kurz zusammengestellt:

I. Konstitution des Stärkekornes.[1]

Jahr	Forscher	Innere (eigentliche) Stärkesubstanz	Aussenschicht (Hüllen)	Literatur.
1819	Saussure	Amidine	Cellulose	Ann. chim. 2. ser. XI, 379
1834	Guérin-Varry	Amidine soluble	Amid. tégumentaire	Ann. chim. phys. II, 56, 225.
1834	Payen & Persoz	Amidone	Hüllen	Ann. chim. phys. II, 337.
1858	Nägeli	Granulose	Cellulose	Monographie: die Stärkekörner.
1879	Brown & Heron	Amylose	Amylocellulose	Ann. 199, 165.
1886	Arth. Meyer	β-Amylose u. wenig Amylodextrin	α-Amylose	Bot. Zeitschrift 1886, S. 697, 713.

[1] Zusammenstellung s. Ann. 173, 218 ff. und Feistmann, Dissertation 1909.

II. Verkleisterung.

Die Verkleisterungsfähigkeit schreiben diese Forscher der inneren, eigentlichen Stärkesubstanz zu, die sie für völlig gleichartig halten. Die Amylocellulose (α-Amylose, Amidine tégumentaire) habe keinen Teil an der Kleisterbildung. Wasseraufnahme der inneren Substanz brächte die Körner zum Aufquellen und bewirke so die Kleisterbildung.

III. Diastatischer Abbau.

Ueber den diastatischen Abbau stellte Payen[1] folgende Theorie auf: Die Diastase wandelt die Stärke zunächst in ein ihr isomeres Dextrin um; dieses Dextrin wird dann durch Hydratisierung fortlaufend in Maltose überführt. Als Grund der unvollständigen Verzuckerung gibt er die Ansammlung von Maltose an, die die Wirkung der Diastase hemmt.

Nach Musculus[2] nimmt die Stärke zuerst Wasser auf und spaltet sich dann in ein Molekül Maltose und einen Dextrin-Komplex. — Das Dextrin würde nicht weiter angegriffen. —

In der Tat glückte es, ein solches scheinbar unangreifbares Dextrin zu isolieren; doch ist es später gelungen, auch dieses Dextrin mittels Amylase in Zucker überzuführen. Die Verzuckerungstheorie Musculus' hat ebenfalls eine Aenderung erfahren. Es herrscht heute im allgemeinen die Ansicht, daß sich das große Stärkemolekül fortlaufend in Maltose und Dextrin spaltet; dieses Dextrin zerfällt wieder in ein niederes Dextrin und Maltose u. s. f. bis man zu einem schwer angreifbaren (Achroo-)Dextrin gelangt. In dieser Form wurde die Theorie von O. Sullivan, Brown, Heron und Morris, sowie auch von Lintner genommen.

O. Sullivan[3] nimmt den Verlauf der Verzuckerungen bei wechselnden Temperaturen als verschieden an. Es bilden sich:

1. unterhalb 63° C aus

$$\underset{\text{(Stärke)}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{(Maltose)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{(Dextrin)}}{C_6H_{10}O_5}$$

---

[1] Ann. chim. phys. IV, 286.
[2] Zeitschrift f. physiol. Chemie 2, 177.
[3] Journal of the chem. Soc., Juli 1872; Ber. 9, S. 949.

2. zwischen 64 und 69° C aus

$$2\,C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,C_6H_{10}O_5.$$

3. oberhalb 69° C bis zur Abtötung der Diastase:

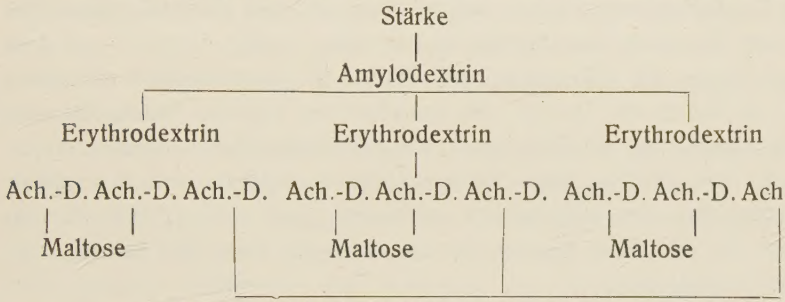
$$4\,C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10\,C_6H_{10}O_5.$$

Brown und Heron[1] hielten anfänglich die sämtlichen sich bildenden Dextrine für verschieden. Die Maltosebildung verlaufe nach der Gleichung:

$$\underset{\text{(Stärke)}}{C_{120}H_{200}O_{100}} + 8\,H_2O = 8\,\underset{\text{(Maltose)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 2\,\underset{\text{(Dextrin)}}{C_{12}H_{20}O_{10}}$$

Schließlich sind sie jedoch zu einem entgegengesetzten Resultat gekommen[2]. Brown und Morris vertraten zuletzt die Ansicht, daß alle die verschiedenen Zwischenprodukte als aus Maltose und einem nicht reduzierenden Dextrin bestehend erklärt werden können.

Lintner und Düll machen sich von dem Stärkeabbau folgendes Bild:



nehmen widerstandsfähigen Charakter gegen Diastase an.

Herzfeld[3] nimmt noch ein sogenanntes Maltodextrin an, das in der Reihe der Stärkeabbauprodukte seinen Platz zwischen Achroodextrin und Maltose zu finden hat.

Nach Brown und Millar besteht das Stärkemolekül aus fünf Amylingruppen $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$, von den wir verzuckert werden, die fünfte nicht.

Scheibler und Mittelmeier[4] sind der Ansicht, daß sich das Stärkemolekül aus Glukosegruppen aufbaut, die durch mehrere Monokarbonyl $=<O$ od. $O>$ und eine Dicarbonylbindung $<O>$ zusammenhängen.

---

[1] Ann. 199, S. 242.
[2] Brown u. Morris, Cit. 641, S. 131.
[3] Ber. 12, S. 2120; Ber. 13; S. 3469.
[4] Ber. 14, S. 2930.

Beim Abbau zerfällt das große Molekül in Dextrin und Maltose. Sie wiesen unzweifelhaft nach, daß dem Dextrin eine freie Aldehydgruppe zugeschrieben werden muß, die auf die Fehlingsche Lösung reduzierend wirkt. Hierdurch wurde die Theorie von Brown und Morris widerlegt, die den Dextrinen jede Reduktionsfähigkeit abspricht.

Aehnlich ist Szniewskis Stärkehypothese. Nach ihr besteht die Kartoffelstärke aus vier Amylogenresten, die durch neun Glukosegruppen gebildet werden, ebenfalls durch neun Monokarbonylgruppen aneinander gekettet. Beim Abbau tritt Spaltung der Bindungen ein. Als Formel für Stärke gibt er $C_{216}H_{360}O_{180}$ an. Aehnlich wie Kartoffelstärke verhalten sich auch die anderen Stärkesorten.

Alle diese Forscher waren sich in der Ansicht einig, daß man es in den Bestandteilen des Stärkekornes nicht mit zwei durchaus verschiedenen Körpern, sondern nur mit verschiedenen Kondensationsstufen ein und desselben Grundstoffes zu tun habe. Man war auch auf dem besten Wege zur Erkenntnis, daß Stärke ein vollkommenes Maltosan sei[1], als durch die Theorie der französischen Forscher Maquenne und Roux Zweifel an der Richtigkeit der bisherigen grundlegenden Hypothesen laut wurden, eine Theorie, die, wenigstens was den physikalischen Bau des Stärkekornes anbelangt, nach vielen Zickzackwegen wieder zu der alten Ansicht von der Einheitlichkeit des Stärkegrundstoffes zurückkehrt.

Ich sehe mich veranlaßt auf diese Theorie näher einzugehen. Danach besteht das Stärkekorn aus zwei Körpern: der Amylose (80—85 %) und dem Amylopectin (15—20 %)[2]. Ueber die gegenseitige Beziehung der Körper zueinander machen die Forscher folgende wechselnden Angaben:

1. (Comptes rendus 1904, S. 375)[3]: Das rohe Stärkekorn besteht nicht aus zwei verschiedenen Stoffen („Prinzipien") sondern die Hülle ist Amylocellulose, und diese ist durch Rückbildung aus der verzuckerbaren Stärke entstanden.

---

[1] Dr. J. Effront: Die Diastasen und ihre Rolle in der Praxis, 1900, S. 139.
[2] Comptes rendus 1905, 15. Mai; W. f. B. 1905, S. 320.
[3] s. a. die betreffenden Angaben in der Wochenschrift für Brauerei: W. f. B. 1904, S. 170. 1904, S. 223. 1905, S. 320. 1906, S. 484. 1908, S. 307.

2. (C. r. 1904, Bd. 138, S. 213)[1]: Die Stärke ist kein einheitlicher Stoff (Prinzip).

3. (C. r. 1905, 15. Mai)[1]: Die natürliche Stärke ist ein Gemenge von zwei durchaus verschiedenen Substanzen.

4. (C. r. 1906, Bd. 142, S. 1387)[1]: Amylopectin ist ebenso wie Amylose ein wahres Maltosan, nur ein höheres Kondensationspsodukt; (das höchste in der Stärke.)

5. (C. r. 1908, Bd. 146, S. 542)[1]: Es besteht kein schroffer Unterschied zwischen Amylose und Amylopectin; eins geht ins andere über.

Eine der 1., 4. und 5. analoge Ansicht findet man bereits im Jahre 1879 von Brown und Heron[2] ausgesprochen: „Jeder Teil des Stärkekörnchens enthält außer Granulose (von ihnen auch Amylose genannt) noch kleine Quantitäten eines anderen, der Granulose nahe verwandten Körpers, dem neuere Beobachter den Namen Stärkecellulose beigelegt haben. Diesen Stoff finden wir vorwiegend in der Außenschicht des Stärkekornes, wenn nicht überhaupt das gesamte Aeußere daraus besteht."

Maquenne und Roux nehmen an, daß Amylose die innere Stärkesubstanz bilde und Amylopectin die Außenschichten. Man sollte nun glauben, daß sie ihre Amylose mit der Granulose und ihr Amylopectin mit der Amylocellulose identifizieren. Dem ist aber nicht so Nach ihrer Angabe entspricht die Amylose der Amylocellulose älterer Forscher. Den Grund, warum diese nur 3% dieser Substanz in der Stärke gefunden, sie aber 80—85%, erklären sie dadurch, daß die Amylose in der Stärke in einer besonderen Form vorliegen soll, die es ihr erlaubt, mit heißem Wasser vollkommene Lösungen zu bilden[3], während sie in reinem Zustand unlöslich sei[4].

Die Amylose könne man künstlich aus Amylocellulose herstellen, die ihrerseits durch Rückbildung von Stärkekleister entsteht. Maquenne

---

[1] s. a. die betreffenden Angaben in der Wochenschrift für Brauerei: W. f. B. 1904, S. 170. 1904, S. 223. 1905, S. 320. 1906, S. 484 1908, S. 307.

[2] Ann. 199, S. 189ff. Ebenso: Nageli Stärkekörner 1858.

[3] Auch C. R. 1908, 146, S. 645 (W f. B. 1908, S. 307ff.) wird nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich die Amylose in vollkommener Lösung befinde. Zur Prüfung dieser Angaben führte ich Diffusionsversuche aus. Das Resultat war negativ; s. später S. 22.

[4] C. R. 1905, 15. Mai, W. f. B. 1905, 10. Juni.

beobachtete,[1] daß sich aus Stärkekleister bei längerem Stehen in der Kälte langsam ein weißer trüber Körper in Klümpchen absetzt. Während dieser oft beobachtete Vorgang bis dahin als eine einfache Ausscheidung der am schwersten löslichen Anteile beobachtet wurde, sieht Maquenne darin eine Umwandlung des Stärkekleisters in die von Brown und Heron[2] beschriebene Amylocellulose; er behält auch den Namen Amylocellulose für den Körper bei. Den Prozeß der Umwandlung nennt er „Rückbildung."[3] Diese Rückbildung sei eine Rückkehr der Stärke aus der Kleisterform zu dem Zustand, in welchem sie im ursprünglichen Stärkekorn vorliege Sie sei eine Eigenschaft sämtlicher Stärken. Sie träte in jedem Kleister unter entsprechenden Bedingungen von selbst auf. Sie werde begünstigt durch:

1. Concentration.
2. Kälte bis zu 0^0.
3. Mineralsäurezusatz bis zu $0{,}1\,\%$
   oder Alkalizusatz bis zu $0{,}02\,\%$.
4. Verflüssigung des Kleisters.
5. Koagulation des Stärkekleisters durch Amylokoagulase, ein labartiges Enzym, das im Malz enthalten sei.[4]

Bei 0^0 liege die Grenze der Rückbildung bei ca. $30\,\%$ in neutralem Medium; bei 100^0 finde keine Rückbildung statt, bei 60^0 beginne sie langsam.

In Substanz wird die Amylocellulose durch vierundzwanzigstündiges Verzuckern der rückgebildeten Stärke in der Kälte, Abfiltrieren und Auswaschen gewonnen. Dadurch sollen die leicht angreifbaren, weniger hoch kondensierten Bestandteile und etwa noch anhaftendes Amylopectin entfernt werden. Unter dem Namen Amylocellulose verstehen die französchen Forscher die wahrscheinlich ziemlich zahlreichen Körper, die bei verschiedener Temperatur — je nach ihrem Kondensationsgrad — mit Wasser vollkommene Lösungen geben, mit Jod färbbar und mit Amylase vollständig in Maltose überführbar sind[5]. Als Reagens

[1] C. R. 1903, S. 88, W. f. B. 1903, S. 417.
[2] Ann.; 199, 189ff.
[3] „Rétrogradation."
[4] Ich werde darauf noch zurückkommen.
[5] C. R. 1905, $1_{,2}$, Bd. 140, S. 1303, ff.

auf rückgebildete Stärke (Amylocellulose) geben sie an: das mit Wasser gewaschene Produkt gibt keine Jodfärbung. Nach dem Auflösen in Lauge und erfolgter Neutralisation tritt Blaufärbung mit Jod ein.

Dieselbe Reaktion geben Brown und Heron für ihre Cellulose an[1], die sie in Form von Häutchen durch Zerreiben der Stärkekörner und Auslaugen mit viel Wasser in Substanz herstellten, und die sich sowohl durch ihre Herstellungsart als auch durch das mikroskopische Bild an ihrer sackartigen Form als Hüllensubstanz oder Außenschicht des Stärkekornes legitimiert, ein Beweis, daß es auch Maquenne mit der Hüllen- und nicht mit der eigentlichen Stärkesubstanz zu tun hat, wie er fälschlich annimmt.

Die Amylocellulose der französischen Forscher hat außer diesen charakteristischen Reaktionen noch folgende Eigenschaften: sie ist unlöslich in heißem Wasser und unangreifbar für Malzauszug. In kochendem Wasser ist sie teilweise löslich. Diese Lösung gibt wieder die Jodreaktion.

Das sind dieselben Eigenschaften, die Brown und Heron für ihre nach besagter Methode hergestellte Cellulose angeben:[1] „Die derart abgeschiedene Stärkecellulose ist sowohl in kaltem Wasser wie auch in Wasser von 70—80° C. völlig unlöslich . . . „Auf unlösliche Stärkecellulose übt Malzextrakt weder in der Kälte noch bei 60° C eine Einwirkung aus . . .“

„. . . Durch Kochen mit Wasser verwandelt sich die Stärkecellulose großenteils in lösliche Stärke; diese Lösung hat alle optischen Eigenschaften jenes Körpers und zeigt durch Jod die charakteristische Indigofarbe.“

Diese Ausführungen können keinen Zweifel darüber bestehen lassen, daß die Amylocellulose der französischen Forscher mit der Amylocellulose oder Hüllensubstanz älterer Forscher und nicht mit der Granulose identisch ist; daß ferner die Ausscheidung der weißen Trübung aus Stärkekleister keine Rückbildung, sondern die Abscheidung der höchst condensierten Anteile des Stärkekornes ist.

Brown und Heron fügen als weitere Methoden zur Herstellung ihrer Stärkecellulose noch

---

[1] Anm. 199, S. 189 ff.

1. Stärke-Verzuckerung mit Ptyalin und
2. Stärke-Verzuckerung in der Kälte mit Diastase an.

Maquenne und Roux führen Verzuckerungsversuche von Lösungen der rückgebildeten Stärke (die wahrscheinlich unter Druck hergestellt wurden) bei 22°, 36°, 55° und 70° C aus, die ersehen lassen, daß Temperaturerhöhung die Verzuckerung begünstigt, daß diese aber nie vollständig wird. Daraus schließt Maquenne, daß Stärke kein einheitlicher Stoff sei[1].

Aus der Amylocellulose wird durch zweimalige Behandlung mit Wasser bei 120°, jeweils darauffolgende Verzuckerung mit Malzauszug bei 56°[2] und endliches dreistündiges Erhitzen mit Wasser im Verhältnis 1 : 12 bei 155° beim Erkalten ein Produkt erhalten, das durch den beschriebenen „Reinigungsprozess" von leicht löslichen Anteilen und Amylopectin befreit, unter dem Mikroskop eine Reisstärkekörnern ähnliche Form zeigt und dem Maquenne und Roux den Namen „künstliche Stärke" geben. Je weniger lange man auf 155° erhitzt, desto schneller und reichlicher ist die Ausscheidung. Eine gleiche Wirkung übt die Dauer der Erhitzung auf die Wasserlöslichkeit des Produktes aus. Sein Widerstand gegen siedendes Wasser verliert sich allmählich. Die durch dreistündiges Erhitzen erhaltenen Körner lösen sich bei 100° und werden vollständig verzuckert, die kürzere Zeit erhitzten lösen sich erst bei höherer Temperatur — die widerstandsfähigsten erst bei 155° — und sind nur teilweise verzuckerbar. Im Rohzustande sind sie wie die natürlichen Stärkekörner nicht angreifbar durch Diastase[3].

Ueber die Eigenschaften dieser aus Amylocellulose durch unvollständigen Abbau erhaltenen künstlichen Stärke liegen folgende Angaben vor:

---

[1] Meiner Erfahrung nach kann von Lösungen rückgebildeter Stärke bei obigen Temperaturen nicht die Rede sein, da sich die bei 150° C erst vollständig gelöste Stärke bereits bei 100° wieder auszuscheiden beginnt. Die festen Bestandteile werden wie schon C. R. 1903, S. 88, (W. f. B. 1903, 417) erwähnt, nicht angegriffen. Die Verzuckerung ist also nur proportinal der gelösten Substanz. Wäre Diastase bei 100° und darüber haltbar, so würde die gesamte rückgebildete Stärke abgebaut werden. Der Schluß, daß Stärke kein einheitliches Prinzip, wird also durch die angeführten Versuche nicht bedingt.

[2] Angaben über Verdünnung und Dauer fehlen sowohl bei der Behandlung bei 120° als auch bei der Verzuckerung bei 56°.

[3] C. R. 1905, S. 440; W. f. B. 1905, 144.

1. Die Amylocellulose ist in Lösung durch Amylase vollständig in Maltose überführbar[1]; dasselbe muß natürlich notgedrungen auch von ihrem Abbauprodukt, der künstlichen Stärke[2] gelten.

2. Die künstlichen Stärken sind durch Malzauszug ebenso verzuckerbar wie die natürlichen. Sie geben dieselben Produkte: Maltose und Dextrin[3]

bei 56° vollständige Verzuckerung, nur ganz wenig Dextrin,
bei 67° mehr Dextrin.

An anderer Stelle[4] findet man die Angabe: Die Verzuckerungsdextrine stammen von Amylopectin ab (von dem bekanntlich die künstliche Stärke nichts enthalten soll).

3. Die künstliche Stärke ist restlos löslich in Kalilauge, die natürliche nicht.

4. Die Rückbildung ist eine auch allen künstlichen Stärken zukommende Eigenschaft; sie erfolgt jedoch schneller als bei der natürlichen[5].

Den Grund für die Unterschiede zwischen künstlicher und natürlicher Stärke schreiben sie dem zweiten in der Stärke vorhandenen Körper, dem Amylopectin zu. Die wechselnden Angaben, die Maquenne und Roux über das Amylopectin im Vergleich mit Amylose machen, habe ich bereits erwähnt[6]. Da es ihnen nicht gelungen ist, Amylopectin in Substanz darzustellen, weil es durch Reagenzien verändert wird, vermögen sie auf seine Eigenschaften nur durch die Unterschiede zwischen künstlicher und natürlicher Stärke zu schließen. Eine bestimmte Menge künstlicher Stärke gibt in gelöstem Zustand eine um $^1/_5$ stärkere Blaufärbung als dasselbe Quantum natürlicher Stärke. Daraus folgern sie, daß das Amylopectin selbst in Lösung keine Jod-Reaktion gibt. Das Amylopectin sei

---

[1] C. R. 1905, Bd. 140, S. 1303, ff.

[2] Ueber die Namensunterschiede Amylose, künstliche Stärke und Amylocellulose scheinen sich die französischen Forscher selbst nicht ganz klar zu sein. Einmal bezeichnen sie alle drei mit dem Sammelnamen Amylocellulose, ein andermal wird die Amylocellulose nur als höchstes Kondensationsprodukt hingestellt, von dem sich die künstliche Stärke und von dieser wieder die Amylose ableiten.

[3] C. R. 1905, S. 1259 und W. f. B. 1905, S. 453.

[4] C. R. 1908, 146, S. 542: W. f. B. 1906, S. 484.

[5] B R. 1905, S. 1259; W. f. B. 1905, S. 453.

[6] Seite 4 u. 5.

ferner der Körper, auf den die Kleisterbildung beim Erhitzen natürlicher Stärke mit Wasser zurückzuführen sei; denn die vom Amylopectin befreite künstliche Stärke gäbe keinen Kleister. Durch Diastase wird es sofort verflüssigt, ohne reduzierenden Zucker zu bilden[1]. Es sei die Stammsubstanz der Dextrine die auch der äußersten Diastasewirkung widerstehen[2], und die aus ihm allein sich bilden[3]. Darum sei auch die aus künstlicher Stärke erhaltene Maltosemenge um $^1/_5$ größer, als die aus natürlicher Stärke zu gewinnende. Diese Zahlen führen sie zu dem Schluß, daß das Amylopectin $^1/_5 = 20\,^0/_0$ des Stärkekornes ausmache. Die später erkannte, mit activiertem (durch Säure- oder Basenzusatz oder durch längeres Stehen verstärktem) Malzauszug erhaltene Zunahme reduzierenden Verzuckerungsproduktes erklären sie damit, daß die Stärke wahrscheinlich doch mehr als $80\,^0/_0$ Amylose enthalte und zwar $90—92\,^0/_0$ und entsprechend weniger Amylopectin[4]. Wie sich diese Annahme mit vorher gemachten Angaben (z. B. Farbentiefe mit Jod) vertragen soll, darüber geben sie keine Auskunft. Die Existenz dieses gelatinösen Körpers bleibt für sie erwiesen durch die Tatsache, daß Kali die natürliche Stärke nur zum Teil löst, künstliche dagegen ganz[5]. Ein anderer Schluß aus dieser Tatstche wäre mindestens ebensogut zu rechtfertigen: nämlich daß die höher kondensierten Komplexe, die in der künstlichen Stärke abgebaut sind, der Einwirkung des Kalis widerstehen ebenso wie zum Teil dem Wasser von $100\,^0$.

Schließlich gelang es den französischen Forschern, die natürliche Stärke vollständig in Maltose überzuführen[6]. Statt nun daraus zu folgern, daß die Stärke ganz aus Amylosesubstanz zusammengesetzt

---

[1] C. R. 1905; S. 1259.

[2] C. R. 1905, S. 1259. An anderer Stelle (C. R. 1906, Bd. 142, S. 1387) findet man freilich, daß auch das Amylopectin vollständig in Maltose überzuführen sei. Später wird gezeigt werden, auf welche Weise sie auch diesen Umstand zu erklären wissen.

[3] C. R. 1908, 146, S. 542 (W. f. B. 1908, S. 307) Maquenne: . . . Das ist allerdings eine Hypothese, die der Versuch später zu bestätigen oder umzustoßen hat.

[4] C. R. 1906, Bd. 142, S. 124; W. f. B. 1906, S. 66.

[5] C. R. 1906, Bd. 142, S. 124.

[6] C. R. 1906, Bd. 142, S. 1216. Dasselbe scheint schon Effront in den 90er Jahren gelungen zu sein. Dr. J. Effront: Die Diastase und ihre Rolle in der Praxis, 1900 S. 139.

sei, von der nur Teile, weil sie höher condensiert sind, der Verzuckerung mehr Widerstand leisten, wie nach ihren Schlüssen aus der Verzuckerung bis 90% wäre zu erwarten gewesen, oder statt zu der alten Theorie von der Schwerangreifbarkeit gewisser Dextrine zurückzukehren, stellen sie eine neue Theorie auf. Sie nehmen an, daß sich selbsttätig im Malzauszug bei längerem Stehen ein neues Enzym bildet, das im frischen Malzauszug noch nicht vorhanden war, welches Amylopectin zu verzuckern vermag, und das sie aus diesem Grunde mit dem Namen Amylopectinase belegen. Sie nennen den Vorgang der Enzymneubildung Selbstreizung oder Selbstverstärkung. Die „fälschliche" Annahme früherer Forscher, daß die Stärke nur 80% Maltose liefere, erkläre sich aus der erst nach längerem Stehen erfolgenden Bildung des Enzyms. Die Verzuckerungsversuche älterer Forscher seien zu früh unterbrochen worden; sie hätten nur die erste, schnellverlaufende Phase, die Maltosebildung aus Amylose, beobachtet, die zweite Phase, die Amylopectinverzuckerung, sei ihnen wegen des späten Einsetzens derselben entgangen. Die Verstärkung des Malzauszuges könne auch künstlich erzielt werden, indem man $^3/_5$ der zur völligen Neutralität des Malzauszuges gegen Helianthin nötigen Mineralsäuremenge hinzusetzt.

Wenn nun wirklich die Verzögerung auf die erst spät einsetzende Amylopectinverzuckerung zurückzuführen ist, so möchte ich die Frage aufwerfen, wie es denn zu erklären sei, daß bei der Verzuckerung künstlicher Stärken ebenfalls deutlich zwei Phasen zu unterscheiden sind! In ihnen ist doch kein Amylopektin mehr vorhanden! Die Annahme der Bildung eines schwer angreifbaren Dextrins scheint mir unumgänglich (s. später). Zwar führen die französischen Forscher Amyloseverzuckerungen an, bei denen sie in zwei Stunden bis auf 100% Maltose gekommen sein wollen[1], doch ist es mir nicht gelungen, selbst beim Arbeiten unter „günstigsten Bedingungen" in derselben Zeit mehr als ca. 92% zu erhalten. Die weitere Verzuckerung ging dann auch hier sehr langsam vor sich.

Einen wichtigen Schluß ziehen jedoch die französischen Forscher aus den hohen Verzuckerungszahlen der natürlichen Stärke[2]: Das Amy-

[1] C. R. 1906, Bd. 142, S. 1387; W. f. B. 1906, S. 484 ff.
[2] C. R. 1906, 142, S. 1387; W. f. B. 1906, S. 486.

lopectin ist wie seine Artgenossen (wahrscheinlich Amylose gemeint) ein wahres Maltosan[1]. Es ist offenbar das höchste Kondensationsprodukt[1] der Stärkesubstanz.

Nach langem Ringen sind die französischen Forscher im Jahre 1906 zu der Erkenntnis gekommen, daß das Stärkekorn aus nahe verwandten Körpern besteht, von denen die nieder kondensierten — Amylose genannt — als eigentliche Stärkesubstanz das Innere des Kornes bilden, und die höher kondensierten — Amylopectin — die Hülle oder Außenschnitt, eine Erfahrung, die als Frucht seines Forschens Nägeli[2] bereits im Jahre 1874 und Brown und Heron[3] im Jahre 1879 bekannt gegeben haben. Zu Anfang ihrer Arbeiten haben Maquenne und Roux betont, daß ihre Amylose mit der Amylocellulose und nicht mit der Granulose identisch sei. Gegen Ende ihrer Forschungen erwähnen sie davon nichts mehr. Diesen Fehler scheinen sie erkannt zu haben. Bedauerlicherweise haben ihn Lehrbücher, in die die französische Theorie als „bedeutender Fortschritt der Stärkeforschung" Eingang gefunden, beibehalten.

An dieser Stelle möchte ich auf einen Körper hinweisen, über den Fernbach und Wolff berichten: die „koagulierte" Stärke. Da vom Standpunkt der reinen Colloidchemie aus auch die „rückgebildete" Stärke als Koagulum bezeichnet werden muß[4], so ist von Fernbach und Wolff der Name „koagulierte Stärke" für ein Produkt, auf dessen Unterschiede von „rückgebildeter Stärke" sie nachdrücklich aufmerksam machen, zum mindesten sehr unglücklich gewählt. Doch will ich ihn, um weitere Verwirrungen zu vermeiden, nur für das Produkt Fernbachs und Wolffs beibehalten.

---

[1] s. auch C. R. 1908, Bd. 146, S. 542 und W. f. B. 1908, S. 307: „Auf alle Fälle besteht scheinbar kein schroffer Unterschied zwischen den wenig löslichen Amylosen und den weniger widerstandsfähigen Amylopectinen; eines geht ins andere über; das Amylopectin entsteht wahrscheinlich aus der Amylose . . ." — Unerklärlich bleibt mir, warum denn nun gerade nur die höchsten Kondensationsstufen der sonst gleichartigen Substanz, die Amylopectine, den Kleister bilden sollen, und nicht die ganze Stärkesubstanz. Ebenfalls für unerklärlich halte ich, daß gerade zur Verzuckerung einer höheren Kondensationsstufe ein absolut anderes Enzym nötig sei.

[2] Ann. 173, S. 218 ff.

[3] Ann. 199, S. 189 ff.

[4] Ostwald, Grundriß der Colloidchemie: Systeme, deren räumlich homogene Beschaffenheit verloren geht, sind koagulierende, colloïdale Lösungen.

Die koagulierte Stärke werde durch Amylokoagulase aus Stärkelösungen gefällt. Die Amylokoagulase sei ein im Malz enthaltenes labartiges Enzym, das der verzuckernden Diastase entgegenarbeite. Damit die Amylokoagulase zur Wirkung kommen könne, müsse die Stärke in einem bestimmten Zustande der Verflüssigung vorliegen, dieser werde erreicht entweder durch Behandlung des Stärkekleisters unter Druck oder durch Zusatz von wenig Diastaselösung. Die Amylokoagulation gehe schneller vor sich als die Rückbildung. Man hat es auch hier wahrscheinlich nur mit einer einfachen Ausscheidung der im Kleister im Zustand einer übersättigten Lösung befindlichen Stärkesubstanz zu tun. Diese Ausscheidung geht natürlich nach Aufhebung der kleisterartigen Beschaffenheit des Mediums weit leichter vor sich. Anfänglich machten Fernbach und Wolff auf Unterschiede zwischen der koagulierten Stärke und der rückgebildeten Stärke aufmerksam. (Z. B. werde die koagulierte Stärke von Malzenzym verzuckert und sei in heißem Wasser löslich) und warnten vor Verwechselungen. Schließlich aber vereinigte man beide unter dem Namen Amylose und sah auch die koagulierte Stärke als Bestandteil des rohen Stärkekornes an.

Feistmann[1] weist jedoch die Unrichtigkeit dieser Auffassung nach: Die „koagulierte" Stärke ist ein Abbauprodukt der natürlichen; da sie Reduktionserscheinungen gegen Fehling'sche Lösung zeigt, kann sie unmöglich ein Bestandteil der natürlichen Stärke sein. —

Eine in wesentlichen Punkten von der durch Maquenne und Roux aufgestellten Theorie abweichende veröffentlicht Frau Gatin-Gruzewska[2].

Sie indentifiziert zunächt Maquenne und Roux' Amylose mit der Granulose und das Amylopectin mit der Hüllensubstanz oder Amylocellulose der älteren Forscher. Die beiden Stärkebestandteile Amylose und Amylopectin erkennt sie an. Die Amylose sei jedoch nur zu 55 — 60 %, dagegen das Amylopectin zu 40—45 % in der Stärke enthalten. Das Amylopectin färbe sich mit Jod blauviolett und bleibe nicht farblos. Es habe ferner alle Eigenschaften der Stärke!! außer der, sich zurückzubilden. (Zu diesen Eigenschaften muß notwendigerweise auch die Maltosebildung durch frischen Malzauszug gerechnet werden!)

[1] Dissertation, München 1909.
[2] C. R. Bd. 146, S. 540—542. W. f. B. 1908, S. 263.

Obgleich diese Theorie in so wesentlichen Punkten von der Maquennes abweicht, erkennt sie dieser doch an, unter eifrigen Bemühungen, darzulegen, daß sie im Grunde dasselbe besage wie die seinige[1].

Gruzewska gibt eine Trennung für Amylopectin (die Hüllensubstanz) und Amylose an, bei der es gelänge, Amylopectin in Substanz su erhalten. Diese Trennung haben Brown und Morris[2] bereits im Jahre 1879 veröffentlicht. Gruzewska schreibt: Man quelle 10 g Stärke mit 500 ccm 1 %iger Natronlauge auf, verdünne auf 1 l und neutralisiere mit Essigsäure. Nach Zusatz von 1 l Wasser läßt man vierundzwanzig Stunden stehen. Das Amylopectin setzt sich am Boden ab und die überstehende Flüssigkeit enthält die gelöste Amylose. Die beiden Substanzen werden in „geeigneter" Weise nach ihrer Trennung gereinigt.

Die Theorie von der Einheitlichkeit der Stärkesubstanz versucht der französische Forscher Fouard auf besonderem Wege zu beweisen[3]. Nebenher stellt er auch neue Grundsätze auf: Die Stärke ist eine chemisch einheitliche Species, einer physikalischen, totalen oder reversiblen Umwandlung in einen Zustand der vollkommenen Lösung fähig. Sie sei die veränderliche „Verhärtungsform" (Kondensationsform) eines einzigen elementaren Moleküls, die von der Reaktion des umgebenden Plasmas abhängt; sie ist das Kondensationsprodukt der Maltose veränderlichen und unbestimmten Grades. Die natürliche Stärke stellt den Endzustand der Koagulation eines organischen Kolloids dar.

Zu diesen Schlüssen kommt Fouard auf folgendem Wege: er filtrierte eine 5 %ige colloidale Stärkelösung durch Collodiummembran und erhielt eine wässrige Lösung, die mit Jod intensive Bläuung gab, die 55 % (2,74 g von 5 g) der ursprünglichen Stärke gelöst enthielt, und die das Licht nicht polarisierte[4]. Er folgert daraus, daß er es

---

[1] C. R. 1908, Bd 146, S. 542; W. f. B. 1908, S. 307.

[2] Ann 199, S. 189 ff. „. . . . Wenn die Stärkecellulose in verdünnter KOH aufgelöst worden ist, so kann der größere Teil derselben durch Essigsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure wieder niedergeschlagen werden. S auch Melsen, Instit. 1857, 161.

[3] C. R. 1908, 1, S. 285, 317, 978, 414, 540, 542.

[4] C. R. Bd. 146, S. 285—287. Es erscheint mir sonderbar, daß die so gewonnene Stärkelösung nicht optisch aktiv sein soll.

hier mit einer wahren Lösung zu tun habe. Diese wahren Lösungen beständen aus einzelnen Stärkemolekülen, das Kolloid dagegen sei eine Zusammenballung von Molekülen. In einer gewöhnlichen Stärkelösung seien beide Formen als ein heterogenes System im Zustand eines veränderlichen Gleichgewichtes nebeneinander vorhanden[1]. Durch fortgesetztes Filtrieren der Pseudolösung durch Collodiummembran könne alle Stärke gelöst werden. In der Kälte scheidet diese Lösung (ebenso wie die Pseudolösung) eine schwache Trübung ab, die aussieht wie natürliche Stärkekörner[2]. Aus diesem folgert er den Satz von der Einheitlichkeit der Stärke.

Aus der wahren Lösung ist die colloide Form sehr leicht durch Konzentrieren und Erhitzen auf 60° wiederherzustellen. Man kann nun wieder filtrieren und erhält eine Lösung von Stärke von umso kleinerer Konzentration je mehr Wasser entfernt wurde. Auf dem Filter bleibt ein von der Stärke stammender, früher gelöst gewesener Anteil zurück. Daraus zieht er noch den Schluß[3], „daß das Wasser nicht nur ein Lösungsmittel, sondern auch ein physikalischer oder chemischer Reaktionsfaktor einer reversiblen Hydrolyse ist, der für jede seiner Konzentrationen einen bestimmten Gleichgewichtszustand zur Folge hat.

Zum Beweis, daß die Stärke ein Kondensationsprodukt der Maltose sei, führt Fouard folgenden Stärkeabbau an: er läßt auf wirkliche Stärkelösung Kalilösung einwirken. Die dauernde Veränderung des optischen Drehungsvermögens bis zum Minimum von $\alpha_D = 141^0$ (Maltose, sehr verdünnt, nimmt er als $\alpha_D = 140{,}4^0$ an) beweist die fortlaufende Modifikation der Stärke bis hinab zur Maltose[4]. Dieser Abbau sei umkehrbar durch Neutralisation mit Säure[5]. Derselbe Grenzwert wird durch bloße Einwirkung von Wärme erreicht: „Die Auflösung durch Kalilauge oder Wasser hängt also von einer reversiblen Hydrolyse

---

[1] C. R. Bd. 146, S. 285—287.

[2] Diese Substanz identifiziert Maquenne mit seiner Amylose. C. R. Bd. 146.

[3] Das mag richtig sein, aber nur insoweit, als durch das Wasser Stärkegelee in Sole übergeführt werden.

[4] Es ist befremdend, daß die Kalilauge nicht zersetzend auf die Maltose einwirkt, da diese doch eine freie Aldehydgruppe enthält, welche außerordentlich empfindlich gegen alkalische Reaktion ist.

[5] C. R. 1908, 1, S. 542.

ab, in der das colloide oder gelöste Teilchen gradweise in einfachere Elemente aufgeteilt wird bis zu der Einheit Maltose."

In Betracht ziehen möchte ich noch die jüngst veröffentlichten Arbeiten von Wohl und Glimm[1]. Sie suchen über den Grund der Hemmung der Maltosebildung bei Stärkeverzuckerungen die alte Theorie von der Amylasebeeinträchtigung durch Maltose entgegen den Ausführungen von Brown und Heron[2] und Kjeldahl[3] wieder zur Geltung zu bringen.

Auf Ergebnissen geeigneter Versuche aufbauend, schreiben sie die Hemmung der Stärkehydrolyse der Bindung des Enzyms an den entstehenden Zucker zu, ohne daß damit irgendwelcher Aufbau zu höheren Kohlenhydratkomplexen verbunden sei. Entsprechende Versuche führen sie zu dem Resultat, daß eine solche enzymatische Reversion der Maltose, wie sie der enzymatischen oder Säurereversion der Glukose analog wäre[4] nicht stattfindet. Sie führen Versuche an, aus denen ersichtlich, daß bei diesen Bindungen der Charakter des Zuckers als Aldose bestimmend ist; z. B. üben Rohrzucker und Lävulose in Mengen bis zu 20 % des Verzuckerungsgemisches nicht die geringste hemmende Wirkung aus. Dagegen genügt eine Konzentration von 15 % Maltose uud sogar nur 10 % Dextrose bei einstündiger Verzuckerung bei 17° C. mit einer Diastasemenge von 0,025 %, um jede Verzuckerung hintanzuhalten. Die Diastase wirke zwar noch verflüssigend auf Stärkekleister (daher Brown und Heron's entgegengesetztes Resultat, die nur mit Jodlösung prüften), aber nicht mehr verzuckernd. Kjeldahl hat mit zu verdünnten Lösungen gearbeitet, um eine merkliche Hemmung zu erhalten. — Um den Grund der Hemmung in verdünnten Lösungen festzustellen, dehnen sie ihre Versuche aus auf die Beeinträchtigung der Diastasewirkung durch Maltose bei der Verzuckerung der Dextrine, von der Erwägung ausgehend, daß, wenn 80 % der theoretischen Menge Maltose erhalten seien, keine Stärke mehr, sondern nur noch Dextrine vorhanden seien, auf

[1] Biochem. Zeitschrift, Bd. 27, S. 349—375.
[2] Ann. 199, S. 227, 240. (1879).
[3] Dingl. Polyt. Journ. 235; 457. (1889).
[4] Croft Hill, Journ. of Chem. soc. 73; 634 (1897) und A. Wohl, Ber. 23, 2101 (1890).

die die Diastase zu wirken habe. Sie kommen zu der Erkenntnis, daß bei der Einwirkung auf Dextrine die Diastase bereits bei bedeutend niederer Konzentration z. B. 1,7 % Dextrin und Maltosezusatz bis zu $3^1/_2$ % erheblich gehemmt werde.

Die Hemmung der Verzuckerung durch die gebildete Maltose ist keine absolute, sondern nur eine Verzögerungserscheinung, entsprechend der Verminderung an freier Diastaseoberfläche.

Die Auffassung von der Bindung der Diastase an Maltose erklärt auch das Fortfallen der Hemmungserscheinungen beim Zusatz von Diastase im Ueberschuß (Versuche werden darüber nicht angeführt!) bei Zugabe frischer Diastase und beim Entfernen der gebildeten Maltose und dadurch erfolgende Störung des Adsorptionsgleichgewichtes. Das erklärt auch die Tatsache, daß neu zugesetzte Stärke wieder mit gleicher Geschwindigkeit verzuckert wird [1].

Mit der Ansicht, daß die Hemmungserscheinungen durch einen großen Diastaseüberschuß fortfallen und daß die Verzuckerung durch erneuten Diastasezusatz oder Entfernung der hemmenden Maltose wieder in Gang gesetzt werde, befinden sich Wohl und Glimm im Widerspruch mit Henderson [2]. Henderson ließ z. B. auf 100 ccm einer 10 %igen Lösung stabilen diastatischen Achroodextrins (Lintner's Achroodextrin I) 1 ccm Malzauszug (1:4, $^1/_2$ Stunde) vier Stunden bei 58—60° C. einwirken. Die Drehung nahm ab von $\alpha_D = 187{,}2°$ bis $\alpha_D = 170{,}4°$, dann nicht weiter. Er filtrierte und isolierte dieses nun erhaltene Dextrin durch wiederholte Alkoholfällungen. Einer Lösung des Dextrins wurde wieder 1 ccm Malzauszug (1:4) zugesetzt. Die Drehung nahm nicht im geringsten ab. — Darauf prüfte er den Einfluß eines extremen Ueberschusses von Malzauszug (1:25; 6—12 Stunden) und erhitzte die Lösung dreißig Stunden auf 55—60°. Die Drehung nahm ab von 181,1 auf 147,6°. Es konnte jedoch in keinem Fall die Drehung der Maltose erreicht werden, so daß selbst bei einem so enormen Ueberschuß von einem gänzlichen Fortfall der Hemmungserscheinungen nicht die Rede sein kann; ebensowenig wird die Verzuckerung wieder in Gang gesetzt, wenn man

---

[1] Dr. J. Effront: Die Diastase und ihre Rolle in der Praxis, S. 140, 141. E. weist nach, daß Diastase durch Verzuckerungsarbeit nicht geschwächt wird.
[2] Dissertation München 1897.

zu diesem, der äußersten Diastasewirkung widerstehenden Dextrin von neuem Diastase zusetzt. Da sich Henderson mit diesem Resultat eines Widerspruches zu Brown und Heron[1] bewußt ist, prüft er ihre Versuche genau den Angaben entsprechend nach. Während Brown und Heron bis zu einer Reduktion von R = 100 kommen, erreicht er selbst durch dreimal erneuten Diastasezusatz nur eine Reduktion von R = 83, während die Drehungen mit α_D = 183 übereinstimmen. Um den der extremen Diastasewirkung widerstehenden Körper kennen zu lernen, isoliert er ihn nach der Behandlung der Lösung mit Bleiessig und Abscheidung des gesuchten Körpers mit Alkohol. Auf Grund der Analyse erkennt er ihn als Dextrin.

Die Ausführungen Brown und Herons erscheinen mir durch die exacten Versuche Hendersons als genügend widerlegt. Die sich widersprechende Ansicht Hendersons mit der von Wohl und Glimm bedarf jedoch noch der Klärung. Man darf wohl annehmen, daß Wohl und Glimm ihre Verzuckerungsversuche durch wiederholten Zusatz von Diastase nicht soweit fortgesetzt haben, als Henderson und infolgedessen nicht zu dem von Henderson isolierten unangreifbaren Achroodextrin gekommen sind. Ist man erst bis ca. 80% Maltose im Verzuckerungsgemisch gelangt, so wird in der Tat durch erneuten Diastasezusatz die Zuckerbildung plötzlich wieder beschleunigt (s. später: Stärkeverzuckerungsversuche).

Eine neue Ansicht über die Zusammensetzung des Stärkekornes, die der Theorie von Maquenne und Roux nahe kommt, wird von den englischen Forscher Matthews und Lott[2] vertreten.

Das Stärkekorn sei nicht als ein chemisch einheitlicher Körper zu betrachten; es bestehe aus ca. 75% Granulose, die restlos und ohne wahrnehmbare Hemmungserscheinungen in Maltose überführt werden könne, ca. 10% löslicher Stärke, ebenfalls vollständig verzuckerbar, und ca. 15% Amylopectin oder Amylocellulose. Bei niederer Temperatur sei auch dieser Körper — wenn auch langsam — in Maltose umwandelbar. Diese drei Körper seien zwar nahe verwandt miteinander, seien alle drei wahre Maltosane, unterscheiden sich aber durch die Schnelligkeit der Transformation in Maltose.

[1] Ann. 199, S. 165.
[2] Journal of the institute of brewing. 1911, Vol. XVII, 219—266.

Zu diesen Resultate gelangten Matthews und Lott auf folgendem Wege: Kartoffelstärke wurde mit Quarzpulver fein gerieben und mit Wasser angerührt. Die Filtration durch Papierfilter ergab 12,4% lösliche Bestandteile der angewandten Stärke[1]. Diese Lösung sei durch fein verteilten Asbest nicht zur Koagulation zu bringen, wohl aber Stärkekleister. — Stärkekleister (3g : 160H_2O) wurde mit fein verteiltem Asbest versetzt und koagulierte. Die koagulierte Substanz wurde abfiltriert (Filtrat amethystblau). Der gallertartige Filterrückstand wurde mit Kalt-Wasser-Malz-Extrakt (KWME) behandelt und ergab:

In Lösung befindlicher Körper . . . der ursprünglichen Trockensubstanz	1,72 g = 70,—%
Maltose	1,61 g = 94,15%
Dextrin	0,10 g = 5,85%

Für diesen der Hauptmenge nach die Lösung bildenden Körper fanden sie eine besondere Darstellungsmethode: Stärkekleister wird mit starker Bleiacetatlösung und verdünntem Ammoniak versetzt, filtriert, gewaschen, und der Niederschlag mit Asbest koaguliert. Verzuckerung mit Malzauszug ergab:

99,2% Maltose
0,8% Dextrin.

Der bei der Koagulation des Stärkekleisters (s. diese Seite oben) mit Asbest und Behandlung mit KWME auf dem Filter verbleibende Rückstand, scheint alle Amylocellulose zu enthalten. Er färbt sich erst nach dem Kochen mit Jod blau und offenbare sich so als Stärkecellulose. Sie sei in allen ihren Eigenschaften identisch mit Maquenne und Roux' Amylopectin.

Infolge der Zusammensetzung des Stärkekornes aus verschiedenen Materialien fehle auch dem Stärkekleister die chemische Gleichmäßigkeit, was durch die angeführten Trennungen bewiesen sei. Vergleichende Versuche über Angreifbarkeit der nicht verkleisterten Stärkekörner durch KWME mit Kartoffel-, Malz- und Gerstenstärke beweisen, daß die

---

[1] Dieses Ergebnis unterstützt durchaus nicht die Annahme von Maquenne und Roux, daß die Amylose bei der Kleisterbildung in vollkommene Lösung übergehe, denn durch Papierfilter gehen auch colloidale oder Pseudolösungen hindurch; z. B. lösliche Stärke.

Hüllensubstanz bei Kartoffelstärke widerstandsfähiger ist als die der anderen [1].

Die Verfasser suchen ferner experimentell darzutun, daß bei dem diastatischen Abbau der Stärke zwei oder drei intermediäre Umwandlungsprodukte auftreten, die sie als Maltodextrine bezeichnen. Diese seien Körper, in denen Maltose und Dextrin gegenseitig chemisch gebunden sind.

Die Vorstellung von der Konstitution des Stärkekornes kommt allen den Theorieen nahe, die besagen, daß Stärke aus zwei verschiedenen Körpern besteht, die jedoch chemisch nahe verwandt sind. Die Annahme von ca. 10% löslicher Stärke in der natürlichen ist keine grundlegend geänderte Anschauung, da sich ja auch die anderen Forscher darüber klar waren, daß sich der Stärkestoff aus vielen Kondensationsstufen zusammensetzt. Es ist ganz individuell, wohin man die Grenze zwischen löslicher und unlöslicher Stärke zu verlegen wünscht. Im übrigen halte ich die englische Theorie auf Grund meiner Erfahrungen für eine viele Erscheinungen gut erklärende Anschauung. Ich werde im Verlauf der Arbeit noch darauf zurückkommen.

Die vorliegende Arbeit soll sich vorwiegend mit der Theorie der französischen Forscher Maquenne und Roux beschäftigen. Es wird zunächst erforderlich sein, auf die Erscheinungen einzugehen, die die französischen Forscher mit „Rückbildung" bezeichnen. Es werden Versuche über die zur Rückbildung günstigsten Bedingungen ausgeführt werden. Es soll dann die Herstellung der Amylose folgen. Zu diesem Zwecke mußten die ungenauen Angaben der französischen Forscher besser ausgearbeitet werden. Die Arbeit soll sich ferner mit der Herstellung von Amylosen nach verschiedenen Methoden und aus verschiedenen Stärken befassen und wird versuchen, aus den Resultaten Schlüsse auf den Bau der angewandten Stärkesorten zu ziehen. Eine Beschreibung der erhaltenen Produkte wird folgen. Vergleiche mit natürlicher und löslicher Stärke, sowie mit höheren Dextrinen werden das Bild, das man sich von den nach Angabe Maquenne und Roux' hergestellten Körpern zu machen hat, klarer gestalten. Die Ergebnisse der Verzuckerungsversuche sollen verglichen werden mit den Angaben

[1] Zu diesen Resultaten kam Lintner durch analoge Versuche bereits im Jahre 1890. (W. f. B. 1890, S. 22.)

von Wohl und Glimm in bezug auf Diastasehemmung durch Maltose und den Dextrin-Verzuckerungen Henderson's gegenübergestellt werden. Ferner wird auch das Amylopectin der französischen Forscher dargestellt und näherer Untersuchung unterzogen werden. Schließlich soll die Arbeit versuchen, die neuen Forschungsresultate in Einklang zu bringen mit der bisherigen Auffassung und soll der Amylose und dem Amylopectin den gebührenden Platz anweisen zwischen „natürlicher Stärke" und „Maltose".

Experimenteller Teil.

Herstellung von Amylose aus Weizenstärke.

Um die Theorie der französischen Forscher Maquenne und Roux genau nachprüfen zu können, ging ich von dem Grundsatz aus, mich bei der Darstellung der in Betracht kommenden Produkte tunlichst an ihre Angaben zu halten, und nicht etwa einen ähnlichen Körper herzustellen, diesen auf die Unterschiede mit Amylose zu prüfen und durch diese Unterschiede rückwärtige Schlüsse zu ziehen.

Die Vorschriften Maquenne und Roux' lauten[1]: Man überlasse Stärkekleister bei niedriger Temperatur unter aseptischen Bedingungen sich selbst; er wird eine „Rückbildung" erfahren, die sich durch Ausscheidung einer reichlichen weißen Trübung bemerkbar macht. Der rückgebildete Kleister wird in der Kälte verzuckert: man erhält Amylocellulose. Um die leichter löslichen Anteile und etwaige Reste von Amylopectin zu entfernen, wird sie zweimal mit Wasser bei 120° C behandelt, dann mit Malzauszug bei 56°. Dann erhitzt man 1 bis 3 Stunden mit Wasser (1 : 12) auf 155°, filtriert ab, läßt erkalten und erhält einen Bodensatz, der natürlichen Stärkekörnern gleicht und durch wiederholtes Umlösen noch weiter gereinigt werden kann; der erhaltene Körper ist Amylose.

---

[1] C. R. 1903, S. 88 (W. f. B. 03, 417; 04, 86) u. C. R. 1905, 1. Bd., S. 1440

Versuche über „Rückbildung".

Da sich die verschiedenen Stärken nach Angabe der französischen Forscher inbezug auf Rückbildung gleich verhalten, führte ich meine Versuche mit Weizenstärke durch.

Die Analyse der Weizenstäske ergab:

Wasser = 18,12 %	Asche = 0,25 %
Proteïn = 0,30 %	Fett = 0,08 %

Herstellung und Untersuchung des Kleisters.

Die Stärke wurde zur möglichsten Entfernung von Mineralstoffen mit destilliertem Wasser versetzt, $^1/_4$ Stunde durch Rührwerk umgerührt, abgenutscht und noch mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Dann wurde die Stärke mit wenig Wasser angerührt und in ein, in einem siedenden Wasserbad befindlichen mit Wasser (ca. 94°) gefüllten Kochstutzen unter schnellem Umrühren mittels Turbine in dünnem Strahl eingetragen. Um die Verkleisterung vollständig zu machen, erhitzte ich den Kleister je nach Menge 10—30 Minuten im Dampftopf auf 120°. Ein namhafter Abbau oder eine Verflüssigung findet dadurch nicht statt.

Den Stärkekleister stellen sich Maquenne und Roux vor als eine vollkommene Lösung der Amylose (eigentlichen Stärkesubstanz), verdickt durch Amylopectin. Um zu prüfen, ob die Amylose tatsächlich in vollkommener Lösung vorliege, führte ich Diffussionsversuche aus, darauf fußend, daß vollkommen gelöste Körper der Difffussion zugänglich sind.

Die Versuche wurden sowohl mit Weizen- als auch mit Kartoffelstärke ausgeführt.

1. Diffussion bei gewöhnlicher Temperatur.

In sechs Kölbchen stellte ich möglichst homogene Kleister von 5 g, 10 g und 20 g lufttrockener, gewaschener Weizen- und Kartoffelstärke her mit je 100 ccm Wasser. Zur vollständigen Verkleisterung wurde 10 Minuten auf 120° erhitzt. Sechs gleichartige Proben dienten zur Kontrolle. Die Proben wurden nach dem Erkalten (in den verschlossenen Kölbchen) mit je 100 ccm Wasser überschichtet und stehen

gelassen. Die Diffussion wurde sieben Tage lang durchgeführt; dann wurde blank filtriert und in 20 ccm jedes Filtrates die Trockensubstanz bestimmt. Die Kontrollversuche stimmten mit den Hauptversuchen bis auf Differenzen in der vierten Stelle überein. Es seien hier die Mittelwerte angegeben, bezogen auf die ganze Diffussionsflüssigkeit.

5 % iger	Weizenstärkekleister	0,038 %
10 % „	„	0,035 %
20 % „	„	0,029 %
5 % iger	Kartoffelstärkekleister	0,028 %
10 % „	„	0,022 %
20 % „	„	0,017 %

2. Diffusion bei 55°.

Die Kleister wurden wie oben hergestellt, doch ließ ich sie nur bis auf 55° abkühlen und setzte dann je 100 ccm auf 55° erwärmtes destilliertes Wasser hinzu. Die Diffusion wurde sieben Stunden im Thermostaten durchgeführt.

5 % iger	Weizenstärkekleister	0,052 %
10 % „	„	0,042 %
20 % „	„	0,030 %
5 % iger	Kartoffelstärkekleister	0,043 %
10 % „	„	0,025 %
20 % „	„	0,023 %

Die Diffusionsflüssigkeiten gaben mit Jod ganz schwache Blaufärbung und bei weiterer Verdünnung einen violetten Ton, ein Zeichen, daß auch in der natürlichen Stärke Spuren enthalten sind, die in ihrer Kondensationsstufe nicht über den hochmolekularen Dextrinen stehen[1]. Es ist aus diesen Resultaten ohne weiteres ersichtlich, daß von einer wahren Lösung der Amylose im Stärkekleister nicht die Rede sein

---

[1] Arthur Meyer (Untersuchungen über Stärkekörner, S. 2.) nimmt an, daß im natürlichen Stärkekorn bereits Amylodextrin in geringen Mengen enthalten sei. Er schreibt diesem Körper die Eigenschaft zu, sich mit Jod rot zu färben. (s. a. Feistmann Dissertation 1909, S. 15.) Die Annahme Arth. Meyer's kommt der Theorie von Mathews und Lott (S. 19 ff.) nahe.

kann. Es bleibt also nur noch die colloidale- oder Pseudolösung übrig. Dadurch ist bereits die Annahme erschüttert, daß das Amylopectin allein den Kleister bilde, denn jede colloidale Lösung wird bei genügender Konzentration mehr oder weniger kleisterartig.

Die Jodprobe.

Die Jodprobe wurde während der ganzen Arbeit gleichmäßig mit einer Lösung von 1 g J in 250 ccm Jodkalilösung (2 g KJ auf 250 ccm H_2O) ausgeführt. Von der zu untersuchenden Flüssigkeit wurden drei Tropfen in einem Reagensglase mit 10 ccm Wasser versetzt und dann die Jodlösung tropfenweise hinzugegeben, bis die Färbung deutlich hervortrat. Von der Probe wurde dann 1 ccm mit weiteren 10 ccm Wasser versetzt, weil ein schwachroter Ton oft erst bei dieser Verdünnung bemerkbar wird. Die Untersuchungen mit Jodlösung können nur bei Tageslicht ausgeführt werden, da der gelbrote Schein des künstlichen Lichtes die Tönungen beeinflußt[1].

Die Diastaselösung.

Auf den Erfahrungen Feistmanns[1] fußend, habe ich ausschließlich mit Diastase absolutus von E. Merck, Darmstadt, gearbeitet. Die Lösungen wurden durch Zerreiben der abgewogenen Menge mit Wasser, auffüllen und blankfiltrieren hergestellt. Es blieb ein geringer Rückstand auf dem Filter. Meist habe ich 1 %ige Lösungen angewandt, wofern ich es nicht anders ausdrücklich bemerke. — Die Verwendung der Diastase absolutus ist deshalb besonders vorteilhaft, weil die verzuckernde Kraft des frischen Auszuges stets fast vollkommen constant ist, während z. B. Malzauszug weitgehenden Schwankungen unterliegt. Die verzuckernde Kraft wurde zu F = 2174 für die frische Lösung nach der von Lintner für Malzauszüge angegebenen Methode gefunden[2]. Ueber die Haltbarkeit der Diastaselösungen wurden einige Versuche angestellt.

---

[1] s. auch Feistmann, Dissertation 1909. Techn. Hochschule, München.
[2] Z. f. ges. Brauwesen 1885, S. 281 und 1886, S. 475.

Nr.	Art des Zusatzes: Alter der Diastase-Lösung	I. 6 Tropfen Wasser auf 100 ccm: ccm	I.: Diast. Kraft F.	II. 6 Tropfen Aether auf 100 ccm: ccm	II.: F.	III. 6 Tropfen Toluol auf 100 ccm: ccm	III.: F.	Bemerkungen
1	frisch	0,115	2174	0,115	2174	0,115	2174	klar
2	18h	0,115	2174	0,12	2083	0,12	2083	klar
3	2d	0,12	2083	0,14	1786	0,13	1923	I schw. Trübg.
4	5d	0,125	2000	0,16	1500	0,13	1923	I, II schw. Trübg.
5	10d	0 13	1923	0,16	1500	0,13	1923	I, II Trübg., übler Geruch
6	30d	0,135	1852	0,16	1500	0,13	1923	I, II Trübg., übler Geruch; III klar

Diese ziemlich rohen Versuche lassen immerhin soviel erkennen, daß sich die verzuckernde Kraft der Diastaselösung, selbst ohne aseptischen Zusatz Wochenlang fast gleich bleibt, daß man also einen vier Tage alten, ohne Zusatz aufbewahrten, Auszug noch mit nahezu derselben Wirkung anwenden kann, selbst wenn er schon schwache Trübungen, ja sogar üblen Geruch aufweist, als frischen. Es ist ferner ersichtlich, daß Aether die diastatische Kraft stärker schwächt als Toluol. Obgleich die Trübung in der Aetherprobe nach fünf Tagen noch nicht so groß ist als in der ohne Zusatz aufbewahrten, ist die verzuckernde Kraft der Aetherprobe jedoch schon geringer. Besonders günstig für lange Haltbarkeit der Diastaselösungen ist Aufbewahrung in stets bis zum Halse gefüllten Flaschen, wodurch möglichst vollständiger Luftabschluß erreicht wird. Eine Selbstverstärkung der Diastaselösung konnte ich selbst bei längster Dauer nicht konstatieren.

Die von Maquenne und Roux angegebenen zur Rückbildung günstigsten Bedingungen habe ich bereits Seite 6 erwähnt. Im folgenden seien einige nachprüfende Versuche darüber angeführt:

Einfluß der Konzentration: Je zwei Proben von 40 ccm 5, 10 und 20%igen Weizenstärkekleisters wurden bei ca. 8° achtundvierzig Stunden ohne irgend einen Zusatz (außer je drei Tropfen Aether, den

ich bei all diesen Versuchen hinzugab) der Rückbildung überlassen. Das rückgebildete Produkt ist durch Verzuckerung in der Kälte von dem übrigen Kleister zu trennen, da es von der Diastase nicht angegriffen wird. Zu den erstarrten Kleistern wurden entsprechend 2,5, 5 und 10 ccm Diastaslösung (0,1 : 100) hinzugegeben, dann gut durchgerührt und vierundzwanzig Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es war auf diese Weise nicht möglich, das rückgebildete Produkt frei von — wenn auch kleinen — Kleisterklümpchen zu erhalten, die von der Diastase nicht angegriffen werden konnten. Ich erhitzte infolgedessen bei einer zweiten Versuchsreihe die rückgebildeten Kleister im Wasserbad auf 80°, ebenso die Diastaselösung zwei Minuten lang, um die verzuckernde Kraft möglichst unwirksam zu machen und setzte dann das verflüssigende Agens hinzu. Es erwiesen sich 1,3, 2,5 und 5 ccm Diastaselösung 0,1 : 100 als ausreichend, um die Verflüssigung vollständig zu machen. Es ist nicht ratsam, noch höher zu erhitzen, da dadurch auch die verflüssigende Kraft des Enzyms geschwächt wird. Bei 80° trat die Verflüssigung innerhalb einer Minute ein. Es wurde nun sofort wieder bis auf Zimmertemperatur abgekühlt, und dem Gemisch 2, 4 und 8 ccm nicht erhitzter Diastaselösung 0,1 : 100 sofort hinzugesetzt, um nach Möglichkeit einer etwa durch den ersten Zusatz des Enzyms eingeleiteten „enzymatischen Koagulation“ (s. S. 13) vorzubeugen, der die verzuckernde Diastase entgegenarbeitet. Es empfiehlt sich nicht, geringere Mengen Diastase anzuwenden, da die Verzuckerung sonst nicht vollständig wird. Ein Ueberschuß beeinträchtigt die Menge des ausgeschiedenen Produktes wenig, da es in der Kälte so gut wie gar nicht angegriffen wird. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen bei Zimmertemperatur (Z. T.) wurde auf gewaschene, vier Stunden im Vakuum bei ca. 98° getrocknete und gewogene Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat bis zur Klärung wieder aufgegeben. Bis zum Verschwinden der Jodreaktion wurde nachgewaschen, was wegen der äußerst langsamen Filtration viel Zeit in Anspruch nahm. Die erhaltenen Produkte wurden auf dem Filter zwei Stunden bei 40°, dann bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei ca. 98° getrocknet und gewogen. Die Kontrollproben zeigten Unterschiede bis zu 0,005 g.

Resultate			% der Trockensbst.	Mittelwert
5%iger Kleister	a.	= 0,2662 g	= 16,23%	16,09%
5% „	„	b. = 0,2614 g	= 15,94%	
10%iger Kleister	a.	= 0,7560 g	= 23,05%	23,00%
10% „	„	b. = 0,7524 g	= 22,94%	
20%iger Kleister	a.	= 1,8481 g	= 28,20%	28,20%
20% „	„	b. = 1,8461 g	= 28,18%	

Die Rückbildung steigt also proportional der Konzentration. Da jedoch ein 20%iger Kleister sehr schwer klümpchenfrei herzustellen ist, stellte ich die weiteren Versuche mit 10%igen Kleistern an.

Zunächst wurde nun der Einfluß der Temperatur und der Dauer der Rückbildung geprüft. Je zwei Proben A, B, C, D, E und F 40 ccm 10%igen Weizenstärkekleisters wurden wie oben hergestellt und der Rückbildung überlassen.

A	48 Stunden	bei	0—3°	D	48 Stunden	bei	17°
B	3 × 48 „	bei	8°	E	3 × 48 „	bei	17°
C	6 × 48 „	bei	8°	F	48 „	bei	30°

Die Verzuckerungen wurden bei allen Proben bei Zimmer-Temperatur vorgenommen, erst nachdem die Kleister eine Stunde lang bei Zimmer-Temperatur gestanden hatten. Resultate:

A (48h 0—3°)	= 0,7632 g	= 23,27%
s. o. (48h bis 8°)	= 0,7542 g	= 23,00%
B (3 × 48h bis 8°)	= 0,9059 g	= 27,62%
C (6 × 48h bis 8°	= 0,9554 g	= 29,13%
D (48h bis 17°)	= 0,7198 g	= 21,95%
E (3 × 48h bis 17°	= 0,7390 g	= 22,56%
F (48h bis 30°)	= 0,5577 g	= 17,00%

Daraus ist ersichtlich, daß niedrige Temperatur die Ausscheidung begünstigt, während die Unterschiede in der Ausscheidung während achtundvierzig Stunden zwischen Z. T. und 0° $1\frac{1}{2}$% nicht überschreiten, nimmt die „Rückbildung“ oberhalb 20° rapid ab. Man hüte sich, mit der Temperatur unter 0° herunterzugehen, da sonst der

Stärkekleister gefriert und eine tiefgreifende Aenderung erfährt. Die Zeit fördert die Ausscheidung besonders bei niederer Temperatur. Jedoch die nach Verlauf von sechs Tagen noch abgeschiedenen Mengen sind gering.

Den Einfluss eines geringen Säure- resp. Alkalizusatzes prüfte ich wie folgt: 3 mal 40 ccm 10 %igen Weizenstärkekleisters wurden mit Schwefelsäurezusatz von 0,1, 0,2 und 0,3 %, drei andere Proben mit Natronlaugezusatz von 0,01, 0,02 und 0,03 % bei 8° achtundvierzig Stunden sich selbst überlassen, genau neutralisiert und dann verzuckert. Die Ausscheidungen waren folgende:

0,1 % H_2SO_4 — Zusatz = 0,7539 g = 22,99 %
0,2 % „ „ = 0,7521 g = 22,93 %
0,3 % „ „ = 0,7614 g = 23,21 %
0,01 % NaOH — Zusatz = 1,4243 g = 43,42 %*
0,02 % „ „ = 0,7806 g = 23,80 %
0,03 % „ „ = 0,7779 g = 23,72 %

* wurde nicht genau neutralisiert, die Diastase infolgedessen geschwächt.

Bei einem Natron-Zusatz von 0,02 % scheint tatsächlich eine geringe Begünstigung der Ausscheidung vorzuliegen, wie es die französischen Forscher angegeben haben. Möglicherweise ist dieses Plus auch auf nicht vollständige Neutralisation zurückzuführen. Um der äußerst schwierigen genauen Neutralisation aus dem Wege zu gehen (ein Indicator darf nur in Vergleichsflüssigkeiten zugesetzt werden, da er die Diastase schwächen könnte), unterließ ich bei den Hauptversuchen den Alkalizusatz, zumal die Erhöhung der Ausbeute noch nicht 1 % beträgt. Die mit Schwefelsäure versetzten Proben stimmen mit den ohne Zusatz aufbewahrten überein.

Die Verflüssigung des Kleisters vor dem stehenlassen beschleunigt die Ausscheidung. Bei der Verkleisterung verfuhr ich wie oben, ließ jedoch nicht vollständig erkalten, sondern setzte bei 80° die oben zur Verflüssigung angegebene Menge nicht erhitzter Diastase hinzu — die Verzuckerungskraft wurde dadurch unwirksam gemacht — erhitzte sofort auf 94° zur vollständigen Abtötung der Diastase, kühlte ab, und überließ erst dann das Gemisch der Rückbildung. Die Ausscheidung des 10 %igen Gemisches betrug nach achtundvierzigstündigem Stehen bei 8° und Verzuckern wie oben 0,8434 g = 25,71 %.

Man könnte hier den Einwand erheben, daß das auf diese letztere Weise erhaltene Produkt durch die Wirkung etwa im Malzauszug erhaltener Amylokoagulase (s. S. 13) mit koagulierter Stärke verunreinigt sei. Es ist zweifelhaft, ob die Diastase absolutus von Merck überhaupt von diesem hypothetischen Enzym Fernbach's und Wolff's etwas enthält. Sollte das wirklich der Fall sein, so wäre das kein Grund, von dieser Methode abzugehen, denn sie läuft ja darauf hinaus, aus dem abgeschiedenen Produkt durch mehrmaliges Erhitzen unter Druck und Verzuckern bei 56° Amylose herzustellen; durch diese Operationen wird koagulierte Stärke, wie Fernbach und Wolff ausdrücklich betonen, gelöst und abgebaut, rückgebildete Stärke degegen nach Maquenne's Ansicht nicht.

Auf Grund dieser Vorversuche richtete ich die zur Rückbildung bestimmten Stärkekleister folgendermaßen her: Je 200 g gewaschene natürliche Stärke mit 2 l Wasser wie oben verkleistert. ($^1/_2$ Stde. Dampftopf.) Nach dem Abkühlen auf 80° Zusatz von 12 ccm Diastaselösung (1 : 100); sofort nach der Verflüssigung erhitzen auf 94°, abkühlen, 5 ccm Aether hinzu und sechs Tage stehen lassen bei 8°, später bei Winterkälte bei 0°. Verzuckern bei Z. T. mit 20 ccm Diastaselösung (1 : 100) während 24 Stunden, abfiltrieren, auswaschen. Bei 0° erhielt ich auf diese Weise 32,4 % der Trockensubstanz.

Zur Trockensubstanzbestimmung wurde ein geringer Teil der wasserhaltigen Masse auf tariertem Uhrglas gewogen, zwei Stunden bei 40°, dann im Vakuum bei ca. 98° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. An Stelle des Abfiltrierens und Auswaschens, das jedesmal ungefähr drei bis vier Tage in Anspruch nahm, empfehle ich Zentrifugieren des Verzuckerungsgemisches. — Später nahm ich die Verzuckerungen, um leichteres Filtrieren und Auswaschen zu ermöglichen, nicht bei Z.-T. sondern bei 25° C mit einem Ueberschuß von Diastase (80 ccm 1 : 100) vor. Das Verzuckerungsgemisch filtrierte schnell, der Rückstand wurde vom Filter heruntergespült, $^1/_2$ Stunde mit destilliertem Wasser mittels Turbine suspendiert und wieder abfiltriert. Dieser Prozeß wurde so oft wiederholt, bis das Waschwasser keine diastatische Kraft mehr zeigte. Die Ausbeute an Produkt I war allerdings bei diesem Verfahren nur ca. 28 %, doch gestalteten sich die Ausbeuteziffern für die Weiterverarbeitung auf Produkt II und III entsprechend günstiger.

Das erhaltene Produkt (I) ist gelblich (ungetrocknet schwach bräunlich, wahrscheinlich von Verunreinigungen her) und gibt unter dem Mikroskop ein Bild von kleinen gleichmäßigen Flocken. Die Jodfärbung ist blau, von dem trockenen Produkt braun-violett. In kochendem Wasser ist das Produkt fast vollständig löslich; die Viskosität ähnelt der der löslichen Stärke. Beim Abkühlen scheidet es sich aus. — Ich halte diesen Körper für Stärkecellulose, der noch bedeutende Mengen Granulose anhaften, für einen Körper, der dem von Brown und Heron[1] durch Stärkeverzuckerung in der Kälte hergestellten ähnelt. Das Produkt wurde so gut wie möglich abgenutscht, jedoch nicht getrocknet, da es dabei in eine sehr feste hornige Masse übergeht, die kaum zu zerkleinern ist und sich sehr schwer löst. (Trocknet man sehr kleine Mengen sehr langsam in einem gewöhnlichen Chlorcalcium-Exsiccator, so kann man ein pulvriges, überaus feinkörniges Produkt erhalten; ebenso beim Trocknen mit absolutem Alkohol!). Auf die oben angeführte Weise wurden 10 kg Weizenstärke verarbeitet. Durchschnittlich erhielt ich 30% Ausbeute, also ca. 3 kg Auscheidung I.

Nach jedesmaliger Darstellung von etwa 200 g (in Trockensubstanz umgerechnet) verarbeitete ich das Produkt weiter. Es wurde soviel Wasser hinzugefügt, wie an einer Verdünnung 1 : 12 fehlte. Ich wählte ungefähr dieselbe Verdünnung wie bei der Verarbeitung von Stärke auf rückgebildete Stärke (81,88 g Trockensubstanz auf 1 l) und erkannte diese Menge als günstig. Wendet man weniger Wasser an, so werden die niedrig kondensierten Körper bei der Behandlung im Dampftopf nicht genügend aufgelöst. Bei einem Ueberschuß an Wasser bleibt zuviel in Lösung, und die Ausbeuten werden schlecht. — Das mit Wasser versetzte Produkt wurde, um möglichst gleichmäßige Verteilung hervorzurufen, in einer Flasche kräftig geschüttelt, dann im Wasserbad unter fortwährendem Umrühren (Turbine) möglichst hoch erhitzt. Man erhält so einen undurchsichtigen Kleister von geringer Konsistenz. Die Erhitzung im Dampftopf auf 120° ließ ich ½ Stunde andauern. Diese Zeit genügte, um die niedrig kondensierten Produkte der ganzen Masse aufzulösen. Bei 98° öffnete ich den Dampftopf und erhielt einen etwas dickeren Kleister. Um auch diesmal die kleisterartige Beschaffenheit

[1] Ann. 199, S. 189 ff.

nach Möglichkeit aufzuheben, gab ich bei 80° 12 ccm Diastaselösung (1 : 100) hinzu und bemerkte, daß die verflüssigende Wirkung in diesem Medium viel geringer war, als in natürlichem Stärkekleister, ein Zeichen, daß hier nicht Amylopectin der Körper sein kann, der die Verdickung hervorruft, denn Amylopectin würde ja nach ausdrücklicher Angabe der französischen Forscher sofort verflüssigt werden. Ich erhitzte dann zur Abtötung der Diastase auf 94°, kühlte ab und überließ dieses Gemisch wiederum sechs Tage der Rückbildung bei 0°. Die Ausscheidung unlöslichen Produktes ging viel schneller vor sich, als bei der ersten Operation Nach sechs Tagen erwärmte ich auf 56°, gab 20 ccm Diastase hinzu und verzuckerte bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde lang. Das noch warme Gemisch filtrierte ich durch ein Faltenfilter und wusch mit dest. Wasser nach bis zum Verschwinden der diastatischen Kraft im Waschwasser. Das erhaltene Produkt II ist bräunlich und zeigt unter dem Mikroskop ein flockiges Aussehen mit wenigen winzigen Körnchen, die nur bei starker Vergrößerung sichtbar sind. Jodreaktion: in Lösung blau, trocken: braun (violett). Beim Trocknen wird auch dieser Körper hornig. Die Trockensubstanzbestimmung ergab, daß dieser Körper nur noch 17,1 % der angewandten Stärketrockensubstanz ausmachte, 15,3 % waren durch die geschilderten Behandlungen entfernt worden. Die Gesamtausbeute an Produkt II betrug etwa 1,7 kg = 56,67 % von Amylocellulose (Az.) I. Die angeführte Operation wurde mit Produkt II genau in der gleichen Weise wiederholt, wodurch weitere 7 % entfernt wurden und somit ein Rest von 9,9 % blieb. Der erhaltene Körper (Az. III) zeigte unter dem Mikroskop flockige und kleinkörnige Gebilde. In getrocknetem Zustand ist er gelblich, sehr hart und gibt keine Jodfärbung. In kochendem Wasser ist er — wofern er vorher nicht vollständig getrocknet war — bis auf geringe Reste löslich und gibt dann Blaufärbung mit Jod. Beim Erkalten scheidet er sich schnell aus, ohne eine merklich kristallinische Form anzunehmen. Ich sehe diesen Körper als gereinigte Amylocellulose an, als welchen er sich sowohl durch die Art der Darstellung: 1. Ausscheidung der am schwersten löslichen Produkte („rückgebildete" Stärke oder Amylocellulose), 2. Trennung der am leichtesten angreifbaren Bestandteile, als auch durch seine Reaktionen legitimiert.

Die gut gewaschene und abgenutschte, nicht getrocknete Amylo-

cellulose wurde mit Wasser 1 : 12 vermengt, im Wasserbad unter Umrühren möglichst hoch erhitzt und dann im Dampftopf zwei Stunden lang der Temperatur von 155° ($5^1/_2$ Atm.) ausgesetzt. Die Substanz ging dadurch vollständig in Lösung. Bei 98° wurde der Dampftopf geöffnet, die Lösung zur Entfernung der gebildeten braunen Körper durch ein in einem mit siedendem Salzwasser gefüllten Heißwassertrichter befindliches Faltenfilter filtriert und langsam, um möglichst große Sphärokristalle zu erhalten, im Dampftopf der Abkühlung überlassen. Das ausgefallene Produkt ließ sich leicht auf einer Nutsche abfiltrieren und wurde mit sehr kaltem Wasser (4—5° C.) gewaschen. Beim Trocknen erstarrte es nicht hornig, sondern in Form von Pulver, das sich leicht zerreiben ließ.

Es empfiehlt sich dringend, alle Erhitzungen unter Druck (im Dampftopf), besonders aber die letzte zweistündige auf $5^1{}_2$ Atmosphären, in Glasgefäßen vorzunehmen, die man zur Vorsicht in Porzellangefäße stellen kann. In allen anderen als Glasgefäßen, sogar im bestglasierten Porzellantopf, hängt die Masse sehr stark an, ein großer Teil wird gebräunt und dadurch für die weitere Verarbeitung unbrauchbar, und die Ausbeute verringert. Es kommt sehr häufig vor, daß die Gefäße bei der hohen Temperatur springen; die besten Dienste leisteten mir rheinische Kochstutzen. Man hüte auch den Kleister oder die Amylocellulose vor Luftinfektion und dadurch möglichem Sauerwerden. Bei dieser lang andauernden Erhitzung fördern selbst kleine Mengen Säure den Abbau in erstaunlichem Maße und es findet beim Erkalten entweder gar keine oder eine Ausscheidung von Erythrodextrinen statt. Besonderen Wert lege man auch auf gutes Auswaschen der Diastaselösung. Bei unvollständigem Auswaschen kommt es vor, daß die Masse abgebaut, verzuckert wird.

Ich erzielte aus den nach und nach verarbeiteten 0,81 kg Produkt III eine Ausbeute von im ganzen 125 g 15,43 % der Az. III = 1,53 % der angewandten Stärketrockensubstanz. Dieser Körper zeigt unter dem Mikroskop Sphärokristalle von der Größe der Reisstärkekörner. In kochendem Wasser ist er bis auf eine geringe Trübung löslich und gibt mit Jod eine rein blaue Reaktion. Maquenne und Roux haben zweifellos eine Methode angegeben, um künstlich eine — dem im Innern des Stärkekornes befindlichen Stärkestoff — ähnliche Substanz

herzustellen. Sie indentifizierten diesen Körper mit der inneren Stärkesubstanz und schlossen aus verschiedenen Reaktionen (Jod-Färbung, Hemmung der Verzuckerung bei ca. 80 %), daß dieser Körper zu etwa 80 % in der natürlichen Stärke vorhanden sein müsse. Da sie den ganzen Herstellungsprozeß für eine einfache Reinigung der Amylocellulose vom Amylopectin halten[1], so glauben sie es in dem neuen Körper mit reiner Amylocellulose zu tun zu haben, die sie Amylose oder künstliche Stärke nennen und kommen dadurch zu dem Schluß, daß Amylocellulose den Hauptbestandteil der Stärke ausmachen. Gewiß, der erste Teil der Darstellung bis zu Produkt III ist nichts als eine Reinigung der Amylocellulose, aber bei der Erhitzung auf 155° wird diese abgebaut in den nieder kondensierten Körper, der der Granulose ähnelt, wie dies schon Brown und Heron feststellen (s. S. 7). Darin liegt der Irrtum der französischen Forscher, daß sie diesen letzten Prozeß für eine Reinigung hielten und nicht als Abbau erkannten; dadurch war der Schluß möglich, daß die Muttersubstanz der Amylose, die Amylocellulose, die sie übrigens anfangs selbst mit Brown und Heron's Amylocellulose identifizierten, den größten Teil des Stärkekornes und zwar die Innensubstanz ausmache. Ich habe bereits S. 7 darauf hingewiesen, daß Brown und Heron für die Darstellung der Amylocellulose einen Weg angeben, der über jeden Zweifel erhaben ist, und der klar und deutlich beweist, daß die Amylocellulose, der Körper, der dieselben Reaktionen gibt wie der von den französischen Forschern durch „Rückbildung", zweimaliges Erhitzen auf 120° und dreimalige Verzuckerung gewonnene, die Hüllensubstanz des Stärkekornes bildet. Nichts ist geeigneter als die von Maquenne und Roux angegebene Darstellungsart eines der Granulose ähnlichen Körpers aus Amylocellulose, der Hüllensubstanz, durch bloße Zerlegung mittels Wasser, die Theorie von der Einheitlichkeit der Stärkesubstanz unumstößlich zu beweisen: Aus der rein isolierten Amylocellulose, die mit Jod Gelbfärbung gibt, wurde durch Erhitzen mit Wasser auf 155° eine Substanz gewonnen, die in ihrer Kristallform und Jodfärbung der Stärke ähnelt. Es wurde der — dem in der Natur erfolgenden Aufbau — entgegengesetzte Prozeß, der Abbau vorgenommen.

[1] C. R., Bd 140, 1905, S. 1303: „Je nach der Art der Herstellung ist die künstliche Stärke nichts anderes als gereinigte Amylocellulose".

Maquenne und Roux identifizieren ihr Amylopectin mit der Hüllensubstanz früherer Forscher. Es ist unzweifelhaft, daß in der oben hergestellten Amylocellulose ebenfalls die Hüllensubstanz vorliegt; es muß also Amylocellulose notgedrungen identisch sein mit Amylopectin. Dem Amylopectin wird die Kleisterbildung zugeschrieben. In reinem Zustand müßte die Kleisterbildung beim Erhitzen mit Wasser doch entschieden noch größer sein, als wenn der Körper mit Granulose (Amylose) verunreinigt, gewissermaßen „verdünnt" ist. Die Viskosität einer 5 %igen Lösung von Amylocellulose bei 100° (wo bereits ein bedeutender Anteil gelöst ist), ist jedoch nicht viel größer, als die des Wassers, während ein 5 %iger Stärkekleister ungemein viel zäher ist.

Die Kleisterbildung kann also unmöglich der Hüllensubstanz zugeschrieben werden. Der Name Amylopectin ist somit unberechtigt. Bei den spezielleren Ausführungen über Amylopectin werde ich darauf noch zurückkommen.

Die französischen Forscher Maquenne und Roux nennen die Erscheinung der spontanen Ausscheidung aus Stärkekleister „Rückbildung". Aus dem rückgebildeten Produkt erhalten sie als höchst kondensierten Körper denselben, den Brown und Heron durch Auslaugen zerriebener Stärkekörner gewinnen. Von einer Rückbildung des Stärkekleisters zu höher kondensierten Produkten, als sie ursprünglich im frischen Stärkekleister vorhanden waren, ist also nicht die Rede. Fallen aber nur die schwer löslichen Anteile aus, die in der Hitze colloidal gelöst waren, so spricht man besser von einer Ausscheidung. Es handelt sich hier offenbar um einen Vorgang, welchen man mit der Kristallisation einer übersättigten Lösung vergleichen kann.

Danach darf als feststehend betrachtet werden:

1. Die Stärke besteht aus einem Stoff von verschiedenen Kondensationsstufen, deren höhere Glieder durch Hydrolyse in die niederen übergeführt werden können.

2. Die Amylose[1] der französischen Forscher ist identisch mit der Granulose Nägeli's, das Amylopectin mit der Amylocellulose.

---

[1] Mit Amylose meine ich hier den Körper, den die französischen Forscher als Hauptbestandteil der Stärke annehmen, nicht den, den man nach obiger von ihnen angegebenen Darstellungsweise erhält, der einige bedeutsame Unterschiede aufweist, auf die ich zurückkommen werde. (S. 39.)

Ich möchte hier folgende Betrachtung einschieben: Nachdem man zur Erkenntnis der einheitlichen Natur der Stärke gelangt ist, rechtfertigt sich der Vorschlag, die Stärkesubstanz nicht mehr mit mehreren Namen z. B. Granulose und Amylocellulose oder α = Amylose und β = Amylose usw., sondern mit einem einheitlichen Namen zu benennen. Zumal für die Getreidestärken, in denen die Uebergänge der niederkondensierten Produkte zu den höchsten allmählich erfolgen, im Gegensatz zur Kartoffelstärke (ich komme darauf noch zurück!) könnte an eine solche Bezeichnung mit einem Namen gedacht werden. Wo hört die Granulose auf und wo fängt die Amylocellulose an? Es ist nicht möglich, ohne vorherige Einigung und Festlegung darüber Auskunft zu geben. Es geht nicht gut an, z. B. so zu definieren: Granulose gibt mit Jod Blaufärbung, Amylocellulose nicht. Denn erhitzt man mit Jod nicht färbenden Stärkestoff (Amylocellulose) mit Wasser und läßt erkalten, so tritt mit Jod Blaufärbung ein. Diese Tatsache führte Lintner zu dem Gedanken, daß nur Sole und nicht Gele mit Jod Blaufärbung geben. Unter „Solen" hat man sich nach Ostwald (Grundriß der Colloidchemie S. 82) colloide Lösungen (zwei- oder mehrphasig, heterogen), unter „Gelen" Systeme räumlich homogener Herkunft vorzustellen. Der heiße Stärkekleister ist demnach in der Hauptsache als Sol anzunehmen[1], die sich beim Erkalten aus dieser räumlich homogenen Masse ausscheidende Amylocellulose dagegen als Gel.[1] Zur Nachprüfung der Annahme, daß sich nur Sole mit Jod blaufärben, führte ich folgende Versuche aus: 100 ccm 10 %igen Stärkekleisters überließ ich sechs Tage lang in der Kälte sich selbst, verzuckerte dann bei 25 ° mit 8 ccm Diastase (1 : 100) bis zum Verschwinden der Jodreaktion, filtrierte ab und wusch aus. Das Filtrat gab keine Färbung mit Jod, der Rückstand Braunrotfärbung. Ich versetzte den Rückstand mit neuen Mengen Wassers und erwärmte längere Zeit auf 50 °; es trat nun mit Jod in der ganzen Masse Rotfärbung ein. Bei 60 ° neigte der Ton mehr ins violette und nach dem Kochen

---

[1] Zwar dürfte auch der heiße Stärkekleister geringe Mengen Gele enthalten, doch kann man ihn der Hauptsache nach als homogene colloide Lösung ansehen, wenigstens ist das beim verdünnten Kleister der Fall. Beim Erkalten wird jedoch die Menge der Gele ganz bedeutend vermehrt, so daß der erkaltete Stärkekleister als ein Gemenge von Solen und Gelen anzusehen ist.

und erfolgter Abkühlung erhielt ich einen rein blauen Farbenton in der Lösung, während sich das abgeschiedene Produkt nach dem Auswachen noch immer nur braunrot färbte. Wie bekannt, beschleunigt die Erhitzung mit Wasser die Solbildung aus Gelen. Wie die oben angeführten Versuche beweisen, befördert die Erhitzung mit Wasser auch die Blaufärbung mit Jod. Die Blaufärbung mit Jod läuft also parallel mit der Solbildung, oder was dasselbe ist: die Solbildung befördert die Blaufärbung. Bei der im Gelzustand vorliegenden Amylocellulose trat keine Blaufärbung mit Jod ein, führt man sie in den Solzustand über, so erhält man die charakteristische Indigofärbung. Die Tatsache, daß sich Stärkekleister auch in der Kälte mit Jod blau färbt, kann nicht als Einwand geltend gemacht werden, denn die nieder kondensierten Anteile des Stärkestoffes bilden auch mit kaltem Wasser Sole, was man auch durch Zerreiben von Stärkekörnern mit Quarzsand, Suspension mit kaltem Wasser und Abfiltrieren nachweisen kann. Das Filtrat färbt sich mit Jod blau. Der mit viel Wasser ausgelaugte Rückstand braunviolett. Man kann also Granulose und Amylocellulose auch nach ihrem Verhalten gegen Jodlösung nicht streng voneinander trennen. Erkennt man trotzdem zwei Namen an, so könnte man für jede mehr oder weniger deutlich hervortretende Kondensationsstufe einen Namen rechtfertigen, denn die Granulose besteht ebensowenig aus Substanzen gleicher Kondensationsstufen[1] wie die Amylocellulose oder das ganze Stärkekorn. Man könnte infolgedessen für die Benennung aller Kondensationsstufen einen einheitlichen Namen vorschlagen z. B. den schon von Saare empfohlenen: „Stärkestoff“ oder, auch für das Ausland verständlich: „Amylose“ und müßte dann die Stärke definieren als Stärkestoff einheitlicher Natur von verschiedenen ineinander übergehender Kondensationsstufen[2]. Die höchste Kondensation erreicht der Stärkestoff in der äußersten Schicht, nach Innen zu nimmt

---

[1] wie u. a. aus den Auslaugeversuchen Brown und Heron's hervorgeht.

[2] Bei der Kartoffelstärke ist das allerdings nicht ganz der Fall. Zwischen der Hüllensubtanz und der inneren Substanz besteht ein wesentlicher Unterschied der Condensation ohne Uebergangsstufen. Da fast nur mit Kartoffelstärke gearbeitet wurde, ist selten ein Einwand gegen die Doppelbenennung erhoben worden. Doch sollte man sich durch die eine Stärkeart, die in dieser Beziehung von den anderen abweicht, nicht zu einer für die anderen Sorten weniger gut passenden Bezeichnungsart bestimmen lassen.

die Kondensation ab. — Eine einheitliche Bezeichnung würde wohl am schnellsten jede fälschliche Auffassung von der Verschiedenheit der Stärkesubstanzen beseitigen. — In vorliegender Arbeit will ich noch bei den bekannten Namen bleiben.

3. Der Name Amylopectin für die Hüllensubstanz entbehrt der Berechtigung, da diese Substanz keine pectinösen Eigenschaften besitzt. Er ist infolgedessen auszumerzen (s. auch später).

Wie hat man sich aber nun die Kleisterbildung und die Verflüssigung vorzustellen? Fouard und mit ihm die reine Colloidchemie nehmen als wahre Lösung die Verteilung einzelner Moleküle in der lösenden Flüssigkeit an; in einer colloidalen Lösung dagegen seien mehrere Moleküle zu Molekülkomplexen vereinigt. Die Viskosität einer colloidalen Lösung ist bei entsprechender Konzentration größer als die einer wahren. Ist eine colloidale Lösung sehr konzentriert, so nimmt sie ausgesprochene Kleistereigenschaften an. Folgende Annahme wäre nicht unberechtigt: Bei der Stärkeverkleisterung zerfällt die Stärkesubstanz in mehr oder weniger große Molekülkomplexe, die möglicherweise durch elektrische Ladungen aneinander gekettet sind, und die das Wasser in sich aufgenommen und sich selbst im Wasser verteilt haben. Bei der Verflüssigung tritt Spaltung der Komplexe in bedeutend niedere Komplexe oder in einzelne Moleküle ein, möglicherweise durch Absättigung der elektrischen Ladungen.

4. Die Bezeichnung „Rückbildung“ für die Ausscheidung der Trübung beim Aufbewahren von Stärkekleister in der Kälte ist nicht berechtigt. Es empfiehlt sich, diesen Vorgang Ausscheidung zu nennen.

Versuche mit Kartoffelstärke.

Zum Vergleiche stellte ich nach genau derselben Methode, die ich zur Darstellung der Weizenstärke-Amylose innegehalten, Amylose aus Kartoffelstärke her. Die Ausbeuten blieben hinter denen bei der Weizenstärke wesentlich zurück, eine weitere Stütze dafür, daß man durch diese Verfahren nicht die innere Substanz von der äußeren, sondern diese von der inneren befreit, denn die höher kondensierte (äußere) Schicht ist beim Weizenstärkekorn dicker als bei dem der Kartoffelstärke wie man sich durch mikroskopieren aufgeplatzter Stärkekörner leicht überzeugen kann. Da es sich nur um Vergleiche der Kartoffelstärke-

Amylose mit der der Weizenstärke handelte, begnügte ich mich, 2 kg Kartoffelstärke zu verarbeiten. Ich erhielt 400 g Amylocellulose I = 24,02% des Ausgangsproduktes auf Trockensubstanz berechnet gegen ca. 30% bei der Weizenstärke. Das Produkt gibt mit Jod dieselben Reaktionen wie Weizenstärke — Az. I. Unter dem Mikroskop ist es flockig, jedoch zeigen sich bereits einige winzige Körnchen. Getrocknet stellt es ebenfalls eine gelbliche hornige Masse dar. Je 200 g des Produktes verarbeitete ich weiter. Die Behandlung von Az. I im Dampftopf lieferte diesmal eine ziemlich dünnflüssige Masse, während sich W.-St.-Az. I durch dieselbe Behandlung eher noch verdickte. Ein Diastasezusatz bei 80° zur Verminderung des Kleisterzustandes erübrigte sich also hier. Nach dem Stehenlassen, Verzuckern und Auswaschen erhielt ich im ganzen 117,3 g Az. II, entsprechend 7,04% der angewandten Stärke und 29,33% von Amylocellulose I gegen 17,1% und 56,66% bei Weizenstärke Das Aussehen, die Reaktionen und die Eigenschaften dieses Körpers gleichen dem entsprechenden der Weizenstärke. An Amylocellulose III erhielt ich 38,40 g = 2,31% vom Ausgangsprodukt oder 32,82% von Az. II, gegenüber 9,9% und 47,68% bei Weizenstärke. Der Körper glich in allem dem Az. III der Weizenstärke. Wie dieser wurde auch er in Amylose übergeführt. Die Ausbeute betrug 5,73 g = 0,34% vom Ausgangsprodukt = 14,92% von Az. III gegen 1,53% und 15,43% bei der Weizenstärke.

Die auf diese Weise hergestellten Amylosen (S. 32 u. 38) liegen noch nicht in völlig reinem Zustand vor, sondern können noch durch weitere Verzuckerungen und Umkristallisationen vollständig von den ihnen noch anhaftenden Spuren Amylopectin befreit werden.

Reinigung der erhaltenen Produkte.

Maquenne und Roux lösten die Amylose wiederum, ließen sie sich „rückbilden“ und setzten das ganze Produkt mit der Ausscheidung der Einwirkung der Diastase aus. Dieser Prozeß wurde noch zweimal wiederholt und ergab 47% eines Produktes — das ich Amylose II nennen will —, das nunmehr bei Verzuckerungen bei 56° 102% Maltose lieferte, während Amylose I nur bis zu 98% in Maltose übergeführt werden konnte[1].

[1] C. R. 1905, 15. Mai; W. f. B. 1905, 10. Juni.

Gemäß diesen Angaben verfuhr ich mit 50 g der erhaltenen Weizen-Stärke-Amylose. Der geringen Substanzmenge wegen sah ich von weiterem Umlösen der Kartoffelstärke-Amylose ab; sie soll auch nur zum Vergleich dienen. Ich löste die Weizenstärke-Amylose mit der zwölffachen Menge Wassers durch dreiminutenlanges Erhitzen auf 155°, überließ die Masse je zwei Tage der Rückbildung in der Kälte und verzuckerte die Proben bei 56° mit 5, 4 und 3 ccm Diastase 1:100, filtrierte ab und wusch mit destilliertem Wasser von 4—5° C. So erhielt ich 26 g „gereinigte Amylose." Während dieser Behandlungen beobachtete ich sowohl Reduktions-[1] als auch Drehungsvermögen[2].

Fraktion	Reduktion	Drehung
Amylose I	6,0	197,15
1	5,4	197,8
2	5,0	—
3	4,7	198,6

Da beide Faktoren durch das dreimalige Umlösen nicht konstant geworden waren, setzte ich es bei 155° bis zur Konstanz der Reduktion und der Drehung fort, unterließ jedoch die jedesmalige Verzuckerung, die zuviel Substanz erforderte und, wie aus dem Vergleich der Tabellen ersichtlich, nicht schneller zum Ziele führte.

Fraktion	Reduktion	Drehung
Ausgangsprod.	4,7	198,6
1	4,3	—
2	4,0	—
3	3,7	—
4	3,3	200,1
5	3,2	200,1
6	3,2	—
7	3,3	—
8	3,2	—
9	3,2	200,2
10	3,2	200,2

[1] Die Reduction der jeweiligen Fraktionen wurde nach der Methode von Kjeldahl bestimmt.

[2] Der Drehungswinkel wurde im Laurent'schen Halbschattenapparat mit je 0,5 g Substanz nach der Salzsäure-Methode ermittelt.

Durch dieses Umlösen ging verhältnismäßig wenig Substanz verloren. Ich erhielt 18 g eines Körpers, der nunmehr als rein angesehen werden durfte.

Der nach dieser Methode hergestellte Körper ist also keineswegs identisch mit der Granulose Nägeli's; er kann unmöglich das Stärkeinnere bilden, da er Reduktionserscheinungen zeigt. Er muß als ein Dextrin angesehen werden, das wegen seiner geringen Reduktion und wegen der Blaufärbung mit Jod der Stärkesubstanz näher steht als die Erythrodextrine. Er muß infolgedessen zu den Amylodextrinen, zu den der Stärke ähnlichsten Dextrinen gezählt werden. Er gehört ebenso zu den Abbauprodukten der Stärke wie die koagulierte Stärke, deren Reduktionseigenschaften von Feistmann[1] nachgewiesen wurden. Dasselbe gilt auch für den Körper, der aus der Kartoffelstärke dargestellt wurde. Er wies eine Reduktion von 5,7 und eine Drehung von $\alpha_D = 196{,}9$ auf. Versteht man also unter dem Namen Amylose die nicht reduzierende Stärkesubstanz, so ist man nicht berechtigt, die nach der angegebenen Methode gewonnenen Körper mit diesem Namen zu belegen.

Es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, warum man von der nicht reduzierenden Stärke ausgehend durch die angeführten Behandlungen zu einem reduzierenden Körper gelangt Ich habe mich bemüht, festzustellen, worin der Fehler dieser Darstellungsweise beruht und bin zu dem Resultat gekommen, daß er in der Unmöglichkeit liegt, die Diastase durch Auswaschen gänzlich aus den Verzuckerungsgemischen zu entfernen. Wie ich bereits oben betonte, wusch ich nach den jedesmaligen Verzuckerungen so lange aus, bis das Waschwasser keine diastatische Kraft mehr zeigte. Zu Proben des auf dem Filter zurückgebliebenen Produktes gab ich nun Fehling'sche Lösung und erhitzte längere Zeit bis zum Kochen. Amylozellulose I zeigte keine Reduktion. Nun fügte ich zu einer Probe von Az. I 5 ccm 2%iger löslicher Stärke, schüttelte kräftig durch und erwärmte $^1/_2$ Stunde lang auf 56°. Setzte ich nun Fehling'sche Lösung hinzu, so war deutlich eine Reduktion wahrnehmbar[2]. Hieraus erhellt, daß in dem Produkt noch

[1] Feistmann, Dissertation München 1909, S. 27.

[2] Die angewandte lösliche Stärke zeigt zwar auch Reduktionserscheinungen, doch sind diese viel geringer als die des Gemisches.

geringe Mengen Diastase enthalten waren, die sich durch bloßes Auswaschen nicht entfernen ließen. Diese Diastase wirkte nun selbstverständlich bei der darauffolgenden Erhitzung — bis zu der Temperatur, bei der sie gänzlich abgetötet wurde — abbauend ein. Wäscht man die Diastase nicht so weit als möglich aus, oder setzt man vor der Behandlung im Dampftopf gar noch frische Diastase hinzu, so erhält man nur leicht lösliche Dextrine, die je nach Menge der anwesenden Diastase mehr oder weniger hoch kondensiert sind. Maquenne und Roux sprechen von keiner Methode, nach der sie die Diastase anders als durch bloßes Auswaschen entfernt hätten. Demzufolge bin ich zu der Annahme genötigt, daß auch sie es in ihrer nach diesem Verfahren gewonnenen „Amylose" mit einem Dextrin zu tun haben. Angaben über Reduktion und Drehung des betreffeneen Körpers finden sich in ihren Ausführungen nicht.

Untersuchung der hergestellten mit Jod sich blau färbenden Dextrine.

Ueber das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung sowie gegen polarisiertes Licht habe ich bereits Angaben gemacht. Es wurden nun Versuche angestellt zur Prüfung, ob das Dextrin selbst noch Diastase enthalte und somit noch verzuckernde Kraft aufweise, was bei den partiell verzuckerten Amylocellulosen der Fall war.

Die Untersuchungen wurden mit ungereinigtem Dextrin (S. 32) ausgeführt und ergaben ein negatives Resultat. Durch die Erhitzung auf 155° ist jede diastatische Kraft zerstört worden, denn auch im Filtrat des Dextrins war keine Spur aktiven Fermentes mehr nachweisbar.

Das mikroskopische Bild des gereinigten Dextrins unterscheidet sich in nichts von dem des ungereinigten. Es wies ausschließlich runde gleichmäßige Sphärokristalle auf von ca. 2 mm Durchmesser bei 400facher Vergrößerung, die somit in der Größe (nicht in der Form) ungefähr den natürlichen Reisstärkekörnern entsprechen. Eine Schichtung, wie sie den Stärkekörnern der Kartoffelstärke eigen ist, konnte weder bei dem Weizenstärke-Produkt noch bei dem aus Kartoffel-

stärke gewonnenen bemerkt werden. Auch fehlten Zentralpunkt und und von diesem ausgehende Kanäle vollständig.

Die Jodreaktion der Dextrine war rein blau, nach der Verdünnung konnten jedoch blauviolette Töne bemerkt werden. Bei dem Kartoffelstärkeprodukt schienen diese bereits bei geringerer Verdünnung hervorzutreten.

Die Löslichkeit der Dextrine ist in kaltem Wasser gering. Sie nimmt schnell zu beim Erhitzen. Durch kochendes Wasser wird bis auf eine geringe Trübung alles gelöst. Die Trübung verschwindet erst vollständig beim Erhitzen auf 155°.

Das gleiche Aussehen und Verhalten der beiden Produkte chemischen und physikalischen Einwirkungen gegenüber (später[1] werde ich die Aehnlichkeit der Verzuckerungskurven zeigen) stützen die alte Ansicht von der chemischen Einheitlichkeit des die Kartoffel- und Weizenstärke bildenden Stärkestoffes; denn aus den physikalisch so verschiedenen Stärkesorten sind Körper dargestellt worden, deren physikalische Konstanten sich ähneln und deren chemische Reaktionen die gleichen sind. Der Grund der Verschiedenheit der beiden Stärkesorten dürfte allein in dem Vorhandensein einer größeren oder geringeren Menge hoch oder nieder kondensierten Produktes zu suchen sein. Diese Unterschiede werden durch die Darstellungsart, die nur die höchst kondensierten Produckte übrig läßt, in den Dextrinen aufgehoben. Der Schluß, daß auch in anderen Stärkesorten, trotz wechselnder physikalischer Eigenschaften, der Stärkestoff chemisch der gleiche ist, dürfte hiernach einige Berechtigung haben.

Die folgenden Bestimmungen wurden wegen der geringen Menge des dargestellten Kartoffelstärkeproduktes nur mit dem gereinigten Weizenstärkedextrin ausgeführt.

Wassergehalt.

Durch zwei Bestimmungen wurde in dem an der Luft und drei Tage im einfachen Chlorcalcium-Exsiccatar getrockneten Produkt als Mittel ein Wassergehalt (2 Stunden bei 50°, 4 Stunden bei 120°) von 9,77 % gefunden.

[1] Seite 63.

Asche.

Aus 1,5210 g Trockensubstanz wurden durch Veraschen 0,00085 g Asche erhalten = 0,056 %.

Stickstoff.

Die nach Kjeldahl ausgeführten Bestimmungen ergaben das Fehlen jeder Spur von Stickstoff.

Osazon.

20 ccm ca. 5 %ige Dextrinlösung (Dampftopf)
2 g reines Phenylhydrazin
2 g 50 %ige Essigsäure

wurden $1^1/_2$ Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt (Dextrosazon und Maltosazon konnten nicht festgestellt werden) und das Dextrosazon mit absolutem Alkohol als gelber amorpher Niederschlag gewonnen, der durch mehrmaliges Auflösen und Ausfällen gereinigt wurde, aber nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Das Osazon ist in kaltem und heißen Wasser ungefähr gleichmäßig, ferner auch in verdünntem Alkohol leicht löslich. Von einer Schmelzpunktsbestimmung wurde abgesehen, da sie kein Resultat verspricht.

Verhalten des Dextrines gegen Agentien.

Natronlauge sowie Kalilauge lösen das Dextrin ohne Rückstand klar auf. Barytwasser erzeugt einen voluminösen Niederschlag.

Tannin fällt nichts
Bleiessig fällt nichts.
} Die Fällungen die diese Reagentien im Stärkelösungen erzeugen, sind ebenfalls gering und erst nach längerer Zeit bemerkbar.

Darstellung anderer Amylodextrine.

Da nach der innegehaltenen Methode Amylose nicht darzustellen war, suchte ich auf anderen Wegen zu dem fraglichen Körper zu gelangen. Zunächst verfuhr ich wieder nach den Vorschriften Maquenne und Roux' zur Darstellung „ähnlicher Körper“ [1]. Im Anschluß an die Angaben zur Darstellung von Amylose aus Amylocellulose findet sich

[1] C. R 1905, Bd. 140, S. 440. W. f. B. 1905, S. 144.

folgende Anweisung: „Ein 5 %iger Stärkekleister liefert ähnliche Produkte! erhitzt man ihn 30– 40' auf 155°, so läßt er sich filtrieren und bringt Stärke in Körnerform zur Ausscheidung, die in Wasser von 100° lö lich sind."

In der Annahme, daß die französischen Forscher mit Kartoffelstärke gearbeitet haben, führte ich die ersten Versuche ebenfalls mit Kartoffelstärke aus. Die Kartoffelstärke wurde mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und mehrfach gewaschen. Die 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge = 6,01 g wasserhaltige Stärke wurden mit 94 g Wasser im Soxhlet-Fläschchen verkleistert und im Dampftopf 40 Minuten erhitzt. Sobald als möglich wurde die Masse herausgenommen und auf ein Heißwasserfaltenfilter gebracht. Die Filtration ging jedoch sehr langsam vor sich und hörte bald ganz auf. Ich goß infolgedessen die Masse von dem Filter ab in einen engen Standzylinder, (um einen leicht trennbaren Bodensatz zu erhalten). Erst nach langer Zeit trat eine Ausscheidung ein, die jedoch sehr gering blieb und sich wegen der zähen und trüben Beschaffenheit der überstehenden Flüssigkeit nicht isolieren ließ. Bei einem zweiten Versuch wendete ich 5 g wasserhaltige Stärke auf 100 Teile Wasser an (ungefähr eine 4 %ige Lösung) und verfuhr sonst genau wie bei Versuch I. Die erhaltene Masse ließ sich filtrieren und setzte beim Erkalten tatsächlich ein sehr gleichmäßiges Produkt von sphärischen Gebilden ab, die in ihrem Aeußeren winzigen Stärkekörnern glichen. An Größe blieben sie hinter dem nach der ersten Methode hergestellten Amylodextrin zurück. Bei 400facher Vergrößerung zeigten sie einen Durchmesser von ca. 1 mm. Mit Jod färbten sie sich violett.

Die für Versuch II angegebenen Bedingungen hielt ich auch für die Verarbeitung der Weizenstärke auf das entsprechende Produkt inne. 5 g wasserhaltige Weizenstärke mit 100 g Wasser verkleistert und dann im Dampftopf 40' auf 155° erhitzt, ergaben jedoch eine kaum filtrierbare Masse, die der des Versuchs I mit Kartoffelstärke ähnelte, ebenfalls kaum einen Bodensatz abschied und sich auch nicht trennen ließ. Ich versuchte nun durch länger fortgesetztes Erhitzen zu einem günstigen Resultat zu kommen; ich erhitzte statt 40, diesmal 60 Minuten auf 155°. Die Masse war beim Oeffnen des Dampftopfes dünnflüssig und ließ sich leicht filtrieren. Beim und besonders einige Zeit nach dem Erkalten setzte sie ebenfalls kleine Sphärokristalle von ungefähr der

gleichen Größenordnung ab, die durch häufiges Dekantieren und Auswaschen — wie das auch bei dem Kartoffelstärkeprodukt geschah — von der überstehenden etwas zähflüssigen Mutterlauge getrennt werden konnten. Die Jodfärbung der rohen Körner war ebenfalls violett.

Zum Vergleich erhitzte ich auch 5 g wasserhaltige Kartoffelstärke mit 100 g Wasser nach der Verkleisterung 60 Minuten auf 155°. Das wasserklare Produkt war noch dünnflüssiger als das aus Weizenstärke gewonnene und wurde beim Abkühlen opaleszierend, schied jedoch erst nach dreitägigem Stehen einen Bodensatz ab. Dieses unterschiedliche Verhalten scheint wiederum darauf hinzudeuten, daß die Weizenstärke mehr als die Kartoffelstärke höher kondensierte Anteile besitzt und infolgedessen einer längeren Erhitzung unterworfen werden muß, um bis zu dem für eine günstige Ausscheidung nötigen Punkte abgebaut zu werden. Bei langsamem und vorsichtigem Trocknen werden die Produkte nicht hornig, sondern konnten in feinpulveriger Form gewonnen werden.

Zur genauen Untersuchung der erhaltenen Körper war es erforderlich, sie in größeren Mengen herzustellen. Es erwies sich als unvorteilhaft, große Quantitäten Stärke in einem Gefäß der hohen Temperatur auszusetzen, da der Unterschied in der Erhitzungsdauer der äußeren und der inneren Masse zu groß, und demgemäß auch der Abbau ein ungleichmäßiger ist. Infolgedessen verteilte ich den nach früheren Angaben in größeren Mengen hergestellten genügend dünnflüssigen 5%igen Kleister zu je 200 g in Soxhlet-Fläschchen und nahm in ihnen die Erhitzung auf 155° vor. Auf diese Weise wurden 50 g Kartoffelstärke und 50 g Weizenstärke verarbeitet. Die Ausbeute an gut gewaschenem und an der Luft getrocknetem Produkt betrug bei der Kartoffelstärke 7,2310 g, bei der Weizenstärke 9,648 g.

Untersuchung der Produkte.

Die Untersuchung der dargestellten Produkte wurde nur so weit durchgeführt, als zur Charakteristik ihrer Beziehungen zu den beschriebenen Amylodextrinen und zur Amylose notwendig war.

Das Kartoffelstärkeprodukt.

Jodreaktion: Ueber die Jodreaktion der rohen Körner sind bereits Angaben gemacht worden. Nach dem Erhitzen mit Wasser und folgender Abkühlung gab das Produkt mit Jod einen rein blauen Ton, der auch durch Verdünnung keine Aenderung erfuhr.

Reduktion: 0,2400 g Trockensubstanz reduzierten 0,003 g Cu, was einer Reduktion von 0,933 % entspricht.

Löslichkeit: In kaltem Wasser ist das Produkt schwer löslich; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Eine geringe Trübung bleibt jedoch selbst bei längerem Kochen bestehen und verschwindet erst beim Erhittzen unter Druck.

Verhalten gegen Alkali: In Natronlauge ist der Körper bereits in der Kälte ohne Rückstand löslich.

Das Weizenstärkeprodukt.

In der Jodreaktion unterscheidet sich der Körper nicht von dem Kartoffelstärkeprodukt. Die Löslichkeit in kaltem Wasser und heißem Wasser ist verhältnismäßig größer; nach dem Kochen bleibt nur eine ganz unbedeutende Spur einer Trübung zurück, (viel geringer als bei dem Kartoffelstärkeprodukt.) In Natronlauge ist der Körper ebenfalls schon in der Kälte vollständig löslich. Die Reduktion wurde zu 1,33 gefunden.

Diese Eigenschaften charakterisieren die zwei Produkte einerseits als untereinander ähnlich, andererseits aber als Körper, die der löslichen Stärke näherstehen als dem nach dem ersten Verfahren hergestellten Amylodextrin, das eine Reduktion von 3,2 zeigt Mit Unrecht bezeichnen Maquenne und Roux diese als ihrer Amylose ähnliche Substanzen. Die nachher angeführten Verzuckerungen werden zeigen, daß die Verzuckerungskurven sich sehr stark der löslichen Stärke nähern (S. 64), während die Verzuckerungskurve des zuerst dargestellten Amylodextrins schneller und steiler ansteigt. Da Maquenne und Roux den ersten Körper für von „Amylopectin“ völlig befreite Amylose halten und dem Amylopectin die Verzögerung bei der Verzuckerung zuschreiben, so kann man nicht den zuletzt hergestellten Körper im Sinne der franzö-

sischen Forscher als ein der Amylose ähnliches Produkt bezeichnen, da auch bei ihm noch eine merkliche Verzögerung bei der Verzuckerung nach ca. 75—80 % Maltosebildung eintritt. Viel eher könnte man diese Körper mit Lintner's löslicher Stärke vergleichen, deren sehr geringe Reduktionseigenschaften bekannt sind. Was die Beziehungen zu Granulose oder der von den französischen Forschern vergebens erstrebten Amylose betrifft, so ist jede Identität dieser Körper, schon der Reduktionseigenschaften wegen ausgeschlossen.

Belschner[1] erwähnt in seiner Dissertation ein feinkörniges Produkt, das aus in Salzsäure gelöster Stärke beim Verdünnen mit Wasser ausfällt. Belschner, der auf diesen Körper zufällig bei Polarisationsversuchen der Stärke stieß, untersuchte ihn nicht näher. Von der Ansicht ausgehend, daß dieser Körper Aehnlichkeit mit den nach Angabe Maquenne und Roux' hergestellten Substanzen haben könne, wiederholte ich die Versuche Belschners mit der Absicht, das ausgeschiedene Produkt näher kennen zu lernen.

Zur Herstellung des fraglichen Produktes gibt Belschner folgenden Weg an: 5 g Stärke werden mit 20 ccm Wasser verrührt, dann mit 40 ccm konzentrierter Salzsäure, die man in feinem Strahl zufließen läßt, innig vermengt bis vollkommene Lösung der Stärke eintritt, was ca. 4—5 Minuten in Anspruch nimmt. Danach wird mit Wasser auf 400 ccm aufgefüllt. Ich verfuhr genau nach dieser Anweisung und erhielt einen Bodensatz von äußerst feinkörniger Struktur, dem jedoch noch größere Mengen Flocken beigemischt waren. Mein Bestreben war nun darauf gerichtet, die Methode derart abzuändern, daß die flockigen Anteile nach Möglichkeit eliminiert würden; das gelang mir jedoch nur zum Teil. Die besten Resultate erzielte ich auf folgende Weise: 5 g Stärke werden mit 5 ccm Wasser zu einem möglichst gleichmäßigen Brei verrührt und dann mit 40 ccm Salzsäure versetzt. Nachdem vollständige Lösung eingetreten ist, wird die Masse unter starkem Umrühren mittels der Turbine in 800 ccm Wasser in feinem Strahl eingetragen und dieses Gemisch sich selbst überlassen.

Die vorbereitenden Versuche führte ich mit Kartoffelstärke aus. Bei der letztgenannten Versuchsanordnung war die Ausscheidung fein-

[1] München, 1907. Dissertation, Techn. Hochschule.

körnig und zeigte unter dem Miskroskop kaum noch flockige Gebilde. Die Lösung durch Salzsäure ging ohne Sckwierigkeiten von statten; nach dem Zusatze von Salzsäure trat anfangs eine Art Kleisterbildung auf, die jedoch nach ca. 1 Minute einem dünnflüssigen Zustand Platz machte; wurde dagegen die Stärke nicht mit Wasser, sondern gleich mit Salzsäure versetzt, so bildeten sich größere Klümpchen, die, wegen ihrer zähen Beschaffenheit, selbst in der Reibschale nicht zerdrückt werden konnten. Nach dem Einrühren in Wasser, trat zunächst nur eine schwache Opaleszenz auf, die sich allmählich verstärkte und schließlich in eine Trübung durch feste Teilchen überging. Diese feste Substanz setzte sich schnell zu Boden; die überstehende Flüßigkeit wurde fast wasserklar. Wendet man weniger Wasser an, so bleibt die überstehende Flüssigkeit durch suspendierte Teilchen, die sich auch bei längerem Stehen nicht absetzen, getrübt. Die Ausscheidung an fester Substanz war sehr gering.

Zur Prüfung, wie sich andere Stärkesorten bei dieser Behandlung verhielten, dehnte ich meine Versuche zunächst auf Weizenstärke aus. Die Lösung in Salzsäure wies außer dem Umstand, daß sie langsamer erfolgte (die vollständige Verflüssigung trat erst nach ca. 3—4 Minuten ein) keinen bemerkenswerten Unterschied gegen den analogen Vorgang bei der Kartoffelstärke auf. Ein solcher trat jedoch deutlich nach dem Eingießen der Lösung in Wasser zutage. Während bei der Kartoffelstärke anfangs nur schwache Opaleszenz auftrat, trübte sich diesmal das Gemisch fast augenblicklich bis zur Undurchsichtigkeit. Alsbald klärte sich die Flüssigkeit und setzte einen Körper ab, dessen Masse um ein Vielfaches größer erschien als bei der Kartoffelstärke. Unter dem Mikroskop zeigte der Bodensatz körnige Struktur mit wenig mehr Flocken durchsetzt als das Kartoffelstärkeprodukt.

Um zu prüfen, ob die verhältnismäßig geringe Ausscheidung bei der Kartoffelstärke auf die Einwirkung der Säure nach der Verflüssigung (ich ließ die Salzsäure im ganzen 4 Minuten einwirken, obgleich bei der Kartoffelstärke die Verflüssigung schon nach 1 Minute eingetreten war) zurückzuführen sei, ließ ich bei einem Parallelversuche die Säure nur 1 Minute in konzentriertem Zustande wirken und goß dann gleich in Wasser. Die Ausscheidung nahm dadurch nicht zu, ebensowenig

wie sie bei dem Weizenstärke-Produkt durch 7 Minuten lange Einwirkung der Säure vor der Verdünnung merklich abnahm.

Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten muß infolgedessen in der Struktur der verschiedenen Stärkekörner gesucht werden. Bei der Herstellung des Amylodextrins nach Angabe Maquenne und Roux' machte ich darauf aufmerksam, daß die Ausbeuten an Amylocellulose bei der Verarbeitung der Kartoffelstärke viel schlechtere sind, als bei der Weizenstärke. Ich habe seinerzeit unter Anführung der Versuche Brown und Heron's dargetan, daß man es in der Amylocellulose mit dem, die äußeren Schichten bildenden und gleichzeitig dem höchstkondensierten, Körper des Stärkekornes zu tun hat. Danach war bereits der Schluß berechtigt, daß die Amylocellulose, oder besser die höher kondensierten Anteile im Weizenstärkekorn in größerer Menge vorhanden seien als im Kartoffelstärkekorn. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der letzten Versuche bestätigt Denn — da man die gesamte Stärkesubstanz für einen chemisch einheitlichen Körper von nur verschiedener Kondensation hält — ist man zu der Annahme genötigt, daß die Salzsäure die leicht angreifbaren oder nieder kondensierten Anteile zuerst angreift und auflöst. Die höher kondensierten werden wahrscheinlich von einem gewissen Grade des Kondensationszustandes an überhaupt nicht mehr angegriffen, oder wenn sie wirklich angegriffen werden, so werden sie in derselben Zeit nicht so weit abgebaut, als die nieder kondensierten Produkte; sie bleiben also auf jeden Fall die höchst kondensierten. Einem sehr weitgehenden Abbau können diese Anteile nicht unterliegen, da sie nach ihrer Abscheidung mit Jod Blauviolettfärbung geben. Diese höchst kondensierten und zugleich schwerst löslichen Anteile fallen dann bei der Verdünnung, die gleichbedeutend ist mit der Aufhebung der Schutzcolloidwirkung, aus. Es sind also die höchst kondensierten Anteile oder deren nicht weit zersetzte Abbauprodukte, die den Bodensatz bei den Ausfällungen mit Wasser bilden.

Demnach gibt dieses Verfahren ein einfaches Mittel an die Hand, vergleichende Urteile über die Menge der höher kondensierten Anteile zu fällen. Infolgedessen beschränkte ich mich in diesem Fall nicht auf die Untersuchung von Kartoffel- und Weizenstärke, sondern dehnte die Versuche auch auf andere Stärkesorten aus. Bei allen Versuchen hielt

ich mich genau an die oben erwähnte Vorschrift und hielt als Einwirkungsdauer der Salzsäure stets genau 4 Minuten inne; so erhielt ich gut vergleichbare Resultate. Um die ausgeschiedenen Mengen möglichst genau feststellen zu können, ließ ich nach dem Verdünnen mit Wasser die Gemische in engen Standzylindern 24 Stunden stehen, hob die wasserklare, überstehende Flüssigkeit mit einem unten umgebogenen Heber zum größten Teil ab und filtrierte dann durch getrocknete und gewogene Faltenfilter. Das Filtrat wurde solange wieder aufgegeben, bis es absolut klar erschien. Mit dest. Wasser wurde ausgewaschen bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion, dann zwei Stunden bei 50^0 und vier Stunden bei 120^0 getrocknet, und die Substanz mit Filter nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Es zeigte sich, daß sämtliche Stärkesorten, die ich in meine Untersuchungen hineinzog: Maisstärke, Reisstärke, Weizenstärke und Darrmalzstärke, die in dieser Beziehung unter sich erhebliche Unterschiede nicht aufweisen, in Menge des Bodensatzes der Kartoffelstärke vielmals überlegen sind. Die Versuche wurden mit je 10 g lufttrockenen Produktes ausgeführt. Im folgenden seien die Resaltate kurz zusammengestellt:

Stärkeart	Ausscheidung in g	% der Trockensbstz.
Kartoffelstärke	0,0242	0,29 %
Maisstärke	0,8115	9,34 %
Reisstärke	0,8378	9,74 %
Weizenstärke	0,9437	11,52 %
Gerstenstärke	1,0640	12,26 %
Darrmalzstärke	1,5024	17,43 %

Diese Tabelle sagt also: Kartoffelstärke enthält die weitaus geringste Menge, Darrmalzstärke die größte Menge höher kondensierten Produktes.

Mit diesen Resultaten scheint man sich jedoch im Widerspruch zu den aus den Einwirkungen der Diastase auf verschiedenartige Stärkekörner unterhalb der Verkleisterungstemperatur hergeleiteten Ergebnissen Lintners zu befinden. Die folgende Tabelle, die von Lintner zusammengestellt wurde, gibt die Menge Stärke an, die bei den verschiedenen Temperaturen von Diastase gelöst werden:

Stärkeart	50°	55°	60°	65°	Verkleistergs.-Temp.
Kartoffelstärke	0	5	52	90	65°
Maisstärke	2	9	18	54	75°
Reisstärke	6	9	19	31	80°
Weizenstärke	13	62	91	94	75—80°
Gerstenstärke	12	53	92	96	80°
Darrmalzstärke	13	56	91	93	80°

Nach dieser Tabelle könnte es scheinen als ob nicht Darrmalz- sondern Kartoffelstärke mit der dicksten Schicht höher kondensierten Produktes die innere Substanz vor der Verzuckerung schützte, denn während bei 50° bereits 13% Darrmalzstärke verzuckert sind, ist bei Kartoffelstärke noch gar keine Verzuckerung eingetreten usw.

Jedoch die Aussagen beider Tabellen lassen sich miteinander vereinen. Tabelle I gibt an: Kartoffelstärke besitzt eine dünnere Hülle hochkondensierter Körper (denn wie bekannt bilden die hochkondensierten Anteile die Außenschicht des Stärkekornes) als z. B. Reisstärke. Tabelle II: Kartoffelstärke wird bei 50° zu 0% von Diastase gelöst, Reisstärke dagegen bereits zu 6%. Vereinigt man beide Aussagen, so muß man zu dem Schluß kommen: Die Hülle des Kartoffelstärkekornes ist zwar dünner, jedoch schwerer angreifbar, fester, m. a. W. höher kondensiert, als die des Reisstärkekornes. Oder ein anderes Beispiel: Die Gerstenstärke besitzt eine dickere Hülle als die Maisstärke (Tabelle I), dagegen ist die Hülle der Maisstärke höher kondensiert, als die der Gerstenstärke (Tabelle II). Nach diesen zwei Fällen ist es also möglich:

1. die Menge der höher kondensierten Körper festzustellen,
2. anzugeben, in welcher Stärkeart die Kondensation die höchste Stufe erreicht.

Welche Körper man als höher kondensierte ansprechen will, bleibt dem Einzelnen überlassen, mir liegt es nahe, die Anteile als höher kondensierte zu bezeichnen, die sich bei obigem Verfahren nach der Verdünnung mit Wasser ausscheiden. — Aber die Tabellen geben Auskunft über noch ein drittes wichtiges Moment: nämlich über die Art der Uebergänge zwischen den höher- und niedriger kondensierten Produkten. Denn da die Hülle des Kartoffelstärkekornes sehr hoch kondensiert ist, so muß der Uebergang zu den nieder kondensierten

Anteilen, die nicht bei der Salzsäure-Methode ausfallen, ein sehr schroffer sein. Das könnte man allein aus Tabelle II entnehmen, wenn alle Körner zu genau der gleichen Zeit platzen würden. Bei 50° sind 0% Kartoffelstärke gelöst; geht man nur wenig höher hinauf, so beginnen bereits einzelne Körner der bei 65° vollständig verkleisternden Kartoffelstärke zu platzen und ergießen ihr Inneres in die verzuckernde Diastaselösung; daher die Verzuckerung von 5% bei 55°; bei 60° sind schon mehr Körner geplatzt; würden z. B. sämtliche Körner erst bei 65° platzen, so würde bei der Kartoffelstärke wahrscheinlich die Lösung unterhalb dieser Temperatur 0% nicht weit überschreiten. Anders ist es bei den sonst angeführten Stärkesorten, z. B. bei der Weizenstärke. Bei ihr betragen die höher kondensierten Anteile oder die Hüllensubstanzen 12,26%. Bei 50° ist an ein Platzen der Körner bei dieser Stärke, die erst bei 75—80° verkleistert, noch nicht zu denken; sie sind im Gegenteil noch fast unverändert. Trotzdem werden bereits 12% gelöst. Darin sehe ich den Beweis, daß die höchstkondensierten Schichten, die Außenschichten, lange nicht so hoch kondensiert sind, als die entsprechenden bei der Kartoffelstärke. Sie müssen also den inneren Anteilen, die bei dem Salzsäure-Verfahren gerade nicht mehr ausfallen, notwendigerweise näher stehen als das bei der Kartoffelstärke der Fall ist, d. h. die Uebergänge zwischen innerer und äußerer Stärkesubstanz erfolgen allmählich. Das ist mehr oder weniger der Fall bei allen von mir untersuchten Stärkesorten mit Ausnahme der Kartoffelstärke, die in dieser, wie in so mancher Beziehung eine Ausnahmestellung einnimmt. Auf diese Ausnahmestellung habe ich bereits hingewiesen, als ich einen einheitlichen Namen für die gesamte Stärkesubstanz in Vorschlag brachte. (S. 36.) Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, wie man aus den Tabellen den physikalischen Bau des Kornes der angeführten Stärkesorten ableiten kann und wie man diese Möglichkeit auf jede gewünschte Stärkeart zu übertragen hat.

Maquenne und Roux stellen sich, wie bereits erwähnt, den Stärkekleister als wahre Lösung von Amylose, verdickt durch Amylopectin vor. Gegen diese Auffassung habe ich mich bereits auf Seite 34 gewandt; ich möchte hier ein weiteres Argument gegen sie anführen. Maquenne und Roux identifizieren ihr Amylopectin mit der Hüllensubstanz, den höchst kondensierten Anteilen des Stärkekornes. Wie

aus den Tabellen hervorgeht, ist die Hüllensubstanz im Kartoffelstärkekorn in viel geringerer Menge enthalten, als z. B. im Weizenstärkekorn. Trotzdem aber ist die Viskosität eines $5^0/_0$igen Kartoffelstärkekleisters größer als z. B. die eines $5^0/_0$igen Weizenstärkekleisters. Dieses Moment dürfte dazu beitragen, die Theorie von der pectinösen Eigenschaft der Hüllensubstanz zu erschüttern.

Zur näheren Untersuchung des nach der Salzsäure-Methode ausgefällten Produktes wurde eine größere Menge des Körpers aus 80 g Weizenstärke hergestellt; die Ausbeute betrug 9,1 g Trockensubstanz. Wie schon erwähnt, wies dieses Produkt unter dem Mikroskop neben hauptsächlich winzigen Körnern einige flockige Gebilde auf. Durch mehrfaches Umlösen in der zwölffachen Menge Wassers gelang es, die Flocken zu entfernen und einen gleichmäßig feinkörnigen Körper zu erhalten. Man hat besonders darauf zu achten, daß vor dem Umkristallisieren jede Spur Salzsäure aus dem Produkt entfernt wird, da sonst bei dem Auflösen in Wasser eine hydrolytische Spaltung eintritt.

Eigenschaften des Produktes.

Jodfärbung: In rohem Zustand gab das Produkt mit Jod eine violette Färbung. Nach dem Auflösen in Wasser und Erkalten war der Ton vorwiegend blauviolett. Bei der Verdünnung trat jedoch eine rötliche Schattierung hervor.

Löslichkeit: In kaltem Wasser schwer löslich, löst es sich bis auf eine geringe Trübung beim Kochen. Die Trübung verschwindet in verdünnten Lösungen beim Erhitzen auf $5^1/_2$ Atmosphären.

Reduktion: Die Reduktion wurde zu 2,68 (Maltose) berechnet.

Verhalten zu Alkali: In Alkali ist es restlos schon in der Kälte löslich.

Um die Verwandtschaft der erhaltenen Körper untereinander und zur Stärke näher zu charakterisieren, wurden von sämtlichen Produkten Verzuckerungen ausgeführt; teils bei 25^0, teils bei 56^0, welche Temperatur in Bezug auf Schnelligkeit der Maltosebildung allgemein als günstigste Verzuckerungstemperatur angesehen wird. Die Verzuckerungen wurden mit Merck'scher Diastase vorgenommen. Der Zusatz der Diastase erfolgte erst, wenn die Lösung der zu verzuckernden Substanz auf die betr. Verzuckerungstemperatur abgekühlt war. Die Verzuckerungs-

flüssigkeit war in geschlossenen Meßkölbchen enthalten, die in durch Thermoregulator regulierten Schränken auf konstante Temperatur gehalten wurden. Zu den Zucker- und Trockensubstanzbestimmungen wurden beliebig geaichte Pipetten angewandt, und die Flüssigkeit niemals auf die für die Pipette bestimmte Temperatur abgekühlt, da dadurch nur Unregelmäßigkeiten in dem Gang der Verzuckerung und Fehler in der Verzuckerungskurve entstehen. Jedoch wurde streng darauf geachtet, daß die Flüssigkeit für die zusammengehörigen Trockensubstanz- und Zuckerbestimmungen stets mit der gleichen Pipette und bei gleicher Temperatur (der Verzuckerungstemperatur) abgemessen wurden. So konnten auch alle etwaigen Unstimmigkeiten zwischen den einzelnen Pipetten ausgeschaltet werden. Zur möglichst genauen Bestimmung der aus dem zu verzuckernden Material erhaltenen Maltosemenge und nicht des Verhältnisses von Maltose zu Nichtmaltose in der Verzuckerungsflüssigkeit, war es notwendig, parallel mit jeder Zucker- und Trockensubstanzbestimmung des Verzuckerungsgemisches Zucker- und Trockensubstanzbestimmungen der Diastase auszuführen. Die gleiche Menge Diastase wurde im entsprechenden Kölbchen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in den Thermostaten auf die gleiche Temperatur erhitzt als die entsprechenden Verzuckerungsgemische selbst. Die für die Diastase erhaltenen Werte wurden von den für die gesamte Verzuckerungsflüssigkeit erhaltenen in Abzug gebracht. Beim Zusatz erneuter Diastasemenge wurde folgendermaßen verfahren: Die Diastasemenge wurde in ein entsprechend kleineres Meßkölbchen gebracht und dann mit dem alten Verzuckerungsgemisch bis zur Marke aufgefüllt. Analog wurde mit den Diastaseparallelproben verfahren. Die Trockensubstanzbestimmungen wurden auch hier — auf zu jeder Bestimmung von neuem tarierten — Uhrgläsern durch Eindampfen auf dem Wasserbade und weiteres Trocknen im Vakuum bei etwa 88° bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt. Die Zuckerbestimmungen wurden nach der kombinierten Bertrand-Kjeldahl'schen Methode ausgeführt.

Zunächst nahm ich Verzuckerungen mit löslicher Stärke (nach Lintner) vor, um Stellung zu der Ansicht über den Grund der Verlangsamung bei der Verzuckerung der Stärke nehmen zu können. Die Verzuckerungen wurden mit frisch bereiteter Diastaselösung ausgeführt, für deren Haltbarkeit durch Zusatz eines Tropfens Toluol gesorgt war.

Ich will vorausnehmen, daß wie gewöhnlich die Verzögerung bei ca. 70—75% eintrat und daß ohne erneuten Diastasezusatz nach ca. 11 Tagen (bei 56° in verdünnter Lösung schon bedeutend früher) die Verzuckerung auf einem toten Punkt angekommen war. Gegen diese bekannte Tatsache hatten sich Maquenne und Roux gewandt, mit Begründungen, die ich bereits S. 11 erwähnt habe: Im Malzauszug bilde sich durch längeres Stehen selbsttätig ein neues Enzym, das imstande sei, den der Verzuckerung widersetzlichen Stärkeanteil, das Amylopectin zu verzuckern und so in ca. acht Tagen Stärke in Maltose überzuführen. Nun könnte man mir den Vorwurf machen, daß bei meinen Versuchen die Verzuckerung deshalb nicht weiter fortschritt, weil nicht Malzauszug, sondern Diastase absolutus als verzuckerndes Agens verwendet wurde, und bei dieser eine solche Enzymneubildung möglicherweise nicht stattfindet. Diesem Einwand kann ich jedoch durch die Tatsache begegnen, daß der Fortgang der Verzuckerung sofort wieder einsetzte, sobald eine neue, frisch bereitete, Diastasemenge hinzugefügt wurde. Aus der Verzögerung bei ca. 75% und dem gänzlichen Aufhören der Verzuckerung bei ca. 80%, resultiert, daß in der Diastase ein das „Amylopectin" verzuckerndes besonderes Enzym nicht vorhanden ist. Aus dem Fortgang der Verzuckerung über 80% bei erneutem Zusatz frischer Diastase geht hervor, daß ein solches neues Enzym durchaus nicht erforderlich ist, um „Amylopectin" zu verzuckern. Diese Tatsachen stützen die Theorie von der Einheitlichkeit der Stärkesubstanz und lassen die Annahme von der Notwendigkeit einer Enzymneubildung ausscheiden. Sie beschränken die gegensätzlichen Ansichten über Verzögerung bei der Verzuckerung auf die zwei hauptsächlichen Theorieen von der Bindung des Enzyms an die gebildete Maltose (Wohl und Glimm) und auf die der Schwerangreifbarkeit gewisser Dextrine durch Diastase (Lintner); ich werde darauf zurückkommen (S. 59).

Verzuckerungsgang der löslichen Kartoffelstärke.

Tabelle I: Verzuckerung einer ca. 1%igen Stärkelösung vermittelst 1 ccm Diastase 1 : 100 auf 200 ccm Verzuckergs.-Gemisch b. 25°.

Tabelle II: Verzuckerung einer ca. 5%igen St.-lösg. (10 ccm Trockensubstz. = 0,4170 g) mit 5 ccm Diastase auf 200 ccm Verzuckergs.-Gemisch b. 25°.

Tabelle III: Verzuckerung einer ca. 1 %igen St.-lösg. (5 ccm Tr.-substz. = 0,0402 g) mit $^1/_2$ ccm Diastase auf 100 ccm Verzuckerungs-Gemisch b. 56 °.

Tabelle IV: Verzuckerg. einer ca. 5 %igen St.-lösg. (5 ccm Trsbtz. = 0,2101 g) mit $2^1/_2$ ccm Diastase auf 100 ccm Vzgs.-Gemisch b. 56 °.

Tabelle I und II. 25 °.

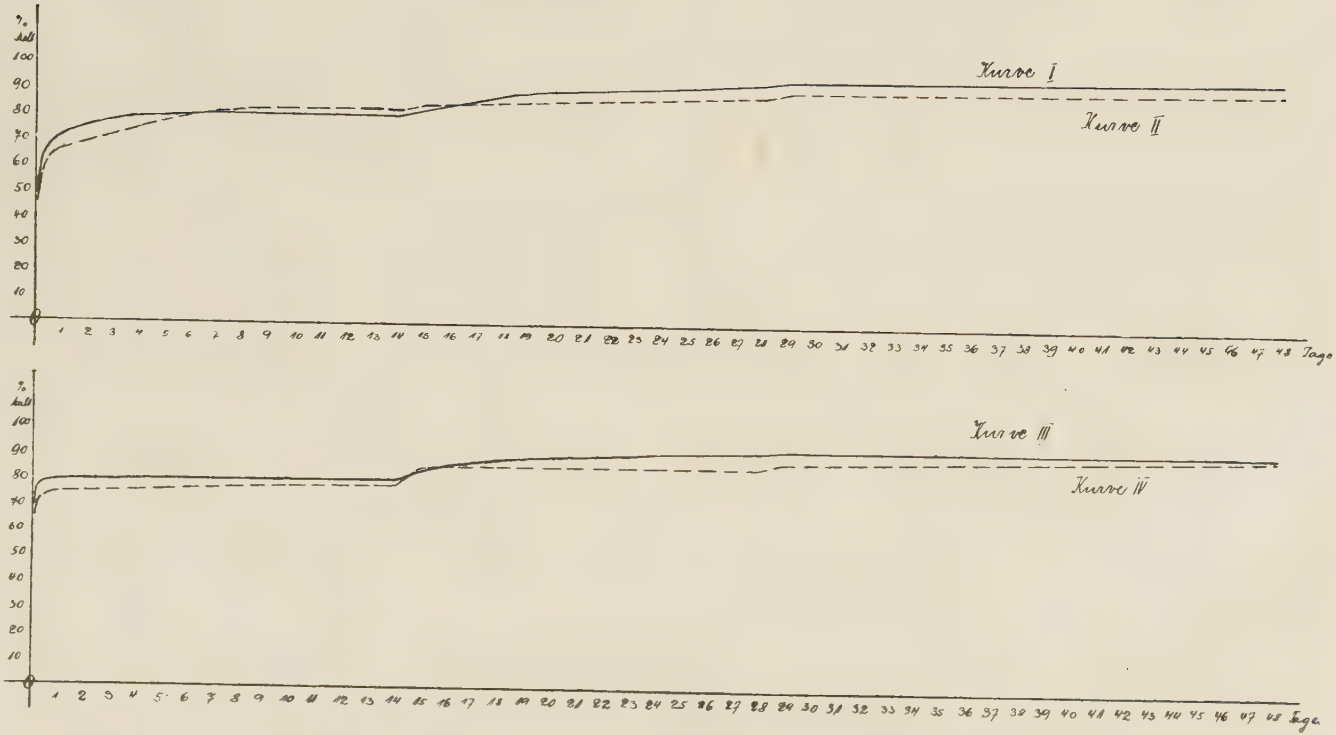
Nr.	Verzuckerungsdauer	Reduktion der ca. 1 %igen Lösung	Reduktion der ca. 5 %igen Lösung	Bemerkungen
1	30'	49,20	46,74	
2	18h	70,55	66,37	
3	2d	75,12	68,61	
4	4d	79,00	75,56	
5	5d	79,00	77,55	
6	7d	80,02	80,29	
7	11d	80,02	82,51	
8	14d	80,02	82,51	Diastasezusatz
9	15d	81,24	83,78	
10	19d	89,24	86,71	
11	28d	93,72	88,83	Diastasezusatz
12	29d	94,86	90,34	
13	48d	97,67	93,36	

Drehung I = 134,5. Drehung II = 137,1.

Tabelle III und IV. 56 °.

Nr.	Verzuckerungsdauer	Reduktion der ca. 1 %igen Lösung	Reduktion der ca. 5 %igen Losung	Bemerkungen
1	30'	69,00	65,52	
2	24h	79,00	74,46	
3	3d	80,00	75,56	
4	4d	80,00	75,99	
5	6d	80,00	76,90	
6	10d	80,00	78,34	
7	14d	80,00	78,57	Diastasezusatz
8	15d	83,84	84,54	
9	19d	88,88	85,58	
10	28d	91,41	86,22	Diastasezusatz
11	29d	92,99	88,45	
12	48d	94,04	93,11	

Drehung III = 134,7. Drehung IV = 136,2.


% Soll
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
Kurve I
Kurve II
Tage
% Soll
Kurve III
Kurve IV
Tage

Leider konnten die Stärkerverzuckerungsversuche nicht weiter fortgesetzt werden, da die bereits achtundvierzig Tage alten Verzuckerungsgemische aufgebraucht waren. Es ist mir infolgedessen nicht möglich, eine aus eigener Erfahrung entspringende Anschauung zu vertreten, ob die Stärke sich durch überschüssige Diastase quantitativ in Zucker überführen läßt. Man stößt häufig auf bejahende Ansichten, doch wird bei solchen Angaben, soweit mir bekannt, niemals auf Versuche hingewiesen, bei denen die vollständige Verzuckerung gelang. Im Hinblick auf die bereits erwähnten Arbeiten Henderson's (S. 17 ff.) erscheint mir die Möglichkeit quantitativer Maltosebildung zum mindesten zweifelhaft. Henderson isolierte ein schwer angreifbares Dextrin aus einem Gemisch, bei dem die Verzuckerungshemmung begann. Durch überschüssige Diastase baute er es ab und erhielt nunmehr ein unangreifbares Dextrin, welches selbst durch den größten Ueberschuß an Diastase und stundenlange Einwirkung bei 56° nicht im geringsten mehr zerlegt werden konnte. — Die Theorie von der chemischen Einheitlichkeit des Stärkestoffes vermag diese Tatsache nicht umzustoßen. Sie erscheint mir genügend bewiesen durch die Darstellung eines der inneren Substanz ähnelnden Stärkeabbauproduktes aus den höchst kondensierten Anteilen, den Außenschichten.

Aus den niedrigen Zahlen für die spezifische Drehung der Endverzuckerungsgemische, die selbst hinter der der Maltose zurückbleiben, läßt sich schließen, daß geringe Mengen inaktiver Stoffe oder Dextrose vorhanden sind. In den 1%igen Proben konnte — obgleich hier die Drehung die tiefste Zahl erreicht — zwar kein Dextrosazon nachgewiesen werden, doch dürfte dieser Mangel auf die starke Verdünnung zurückzuführen sein. Die 5%igen Proben lieferten dagegen mit Phenylhydrazin und Essigsäure geringe Spuren von Dextrosazon. Hierdurch wird die Annahme Windisch's[1] bestätigt, der die hohen Reduktionswerte der französischen Forscher auf Anwesenheit von Dextrose zurückführt. Doch sind sie nicht allein darauf, sondern mehr noch auf die Art der Zuckerbestimmungen zurückzuführen. Maquenne und Roux geben nicht genau die Methode ihrer Zuckerbestimmungen an; nur an einer Stelle[2] bemerken sie, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den durch

[1] Wochenschrift f. Brauerei, 1906, S. 485, 486.
[2] Comptes Rendus 142, S. 1216; W. f. B. XXIII, S. 349.

Polarisation und Reduktionsbestimmungen erhaltenen Maltosewerten nicht besteht. Man ist also zur Annahme berechtigt, daß Maquenne und Roux ihre hohen Verzuckerungszahlen aus der spezifischen Drehung ableiten. Die angeführten Reduktionswerte, verglichen mit den Polarisationswerten, zeigen jedoch, daß zwischen beiden erhebliche Unterschiede bestehen. Arbeitet man statt mit Diastase absolutus mit Malzauszug, der im Gegensatz zur ersteren viel inaktive Stoffe enthält, so wird das Mißverhältnis zwischen Polarisations- und Reduktionswerten noch größer. Es wird bereits bei viel geringeren Reduktionswerten die Drehung der Maltose erreicht. Auf Grund dieser Darlegungen darf man annehmen, daß es auch Maquenne und Roux nicht gelang, die Stärke quantitativ in Maltose überzuführen. Der Beweis den Henderson für die Unangreifbarkeit eines restlichen Dextrins führt (S. 17 ff.), gewinnt dadurch eine weitere Stütze.

Im Gegensatz zu den Verzuckerungen der löslichen Stärke trat bei der Verzuckerung des zuerst dargestellten Amylodextrins die Verzögerung erst nach einer größeren Maltosebildung ein und zwar bei ca. 90—93 % Maltose. Die Stärkeverzuckerung erfährt in ca. 5 %iger Lösung bereits bei ca. 80 % eine Hemmung. Wohl und Glimm haben nachgewiesen, daß diese Hemmung auf Bindung der Diastase an die entstandene Maltose zurückzuführen ist. Zwar ist die Diastase noch stark genug, bei einer entsprechenden Maltosekonzentration (bei Wohl und Glimm 3,5 % Maltose zu 1,7 % Dextrin) auf Stärke abbauend zu wirken (Biochem. Zeitschrift Bd. 27, S. 360 ff.), jedoch nicht mehr imstande, die gebildeten Dextrine zu zerlegen. Auf die Maltose allein führen sie auch in so verdünnter Lösung die Verzuckerungshemmung nach ca. 80 % Maltosebildung zurück. Hierzu scheint jedoch die bis ca. 92 % gehende ungehemmte Maltosebildung aus der 5 %igen Dextrinlösung einen Widerspruch zu bilden. Die Konzentration der zu verzuckernden Substanz und der Diastase wurde, um Vergleiche zuzulassen, möglichst genau so gewählt, wie bei der Verzuckerung der Stärkelösungen (s. Kurven S. 63), bei denen bei ca. 80 % Hemmungen eintraten. Bei Zugrundelegung der Theorie von Wohl und Glimm wäre anzunehmen, daß — schon wenn ca. 80 % Maltose entstanden wären — auch bei der Amylodextrinverzuckerung eine Hemmung einträte; denn zweiffellos hatte auch hier bereits die an Maltose

gebundene Amylase auf Achroodextrine und nicht mehr auf Stärke oder höhere Abbauprodukte einzuwirken, was ein Zusatz von Jod zu einer Probe des Verzuckerungsgemisches nach einer Bildung von ca. 80% (Verzuckerungsdauer bei 56° 3 Min., bei 25° 40 Min.) bewies. Eine Nachprüfung des betreffenden Versuches von Wohl und Glimm (Biochem. Zeitschrft. 27, S. 363, Vers. 2) bewies mir jedoch, daß ein Zweifel an dem von ihnen angegebenen Grund der Maltosehemmung bei der Stärke nicht zulässig ist. Man steht also vor folgenden Tatsachen:

1. Bei ca. 5%igen Stärkelösungen ist nach Bildung von ca 80% Maltose die an Maltose gebundene Diastase nicht mehr stark genug, die vorliegenden Achroodextrine abzubauen.

2. Bei ca. 5%igen Lösungen des erhaltenen Amylodextrins ist nach Bildung von ca. 80% Maltose die — hier zweifellos ebenso — an Maltose gebundene Diastase noch stark genug, die vorliegenden Achroodextrine abzubauen.

Man muß annehmen, daß die Diastase im ersten und zweiten Fall gleich stark geschwächt ist.

Daraus ergibt sich folgender Schluß: Das im zweiten Fall nach ca. 80% Maltosebildung vorliegende Achroodextrin ist für die durch Maltosebildung geschwächte Diastase noch leicht angreifbar.

Das im ersten Fall nach ca. 80% Maltosebildung vorliegende Achroodextrin ist für die durch Maltosebildung geschwächte Diastase nur noch sehr schwer angreifbar.

Das heißt also: Der Grund für die Verzögerung bei der Stärkeverzuckerung bei ca. 80% ist sowohl in der Schwächung der Diastase durch Bindung an Maltose als auch in der Bildung eines für die geschwächte Diastase schwer angreifbaren Achroodextrins zu suchen. Für den Grund der Verzögerung gelten also die Theorie von Lintner und die von Wohl und Glimm.

Bei der Amylodextrinverzuckerung bildet sich dieses schwer angreifbare Dextrin erst später bei ca. 93% Maltose; man muß jedoch in Betracht ziehen, daß hier auch die Schwächung der Diastase durch die verhältnismäßig größere Maltosemenge stärker ist als in dem Zeitpunkt der Hemmung bei der Stärkeverzuckerung.

Von diesem schwer angreifbaren Dextrin, das sowohl Wohl und Glimm als auch vor ihnen Henderson (S. 17 ff.) isoliert haben, muß man zufolge der Arbeiten Henderson's ein unangreifbares Dextrin unterscheiden, das auch durch den größten Diastaseüberschuß selbst bei Abwesenheit der geringsten Spur Maltose nicht weiter verzuckert werden kann. Dieses unangreifbare Dextrin dürfte sich auch in geringen Mengen aus dem Amylodextrin bei der Verzuckerung bilden; (es gelang mir nicht, das Amylodextrin selbst durch wiederholten Diastasezusatz quantitativ — ca. 104% — in Maltose überzuführen); mit Sicherheit kann ich das jedoch nicht behaupten, da ich wegen zu geringer Substanzmenge das fragliche Dextrin nicht zu isolieren vermochte.

Verzuckerungsgang der Amylodextrine aus W.-St. (I—III) und K.-St. (IV).

Tabelle I: ca. 1%ige Lösung, 1 ccm Diastase 1 : 100 auf 200 ccm Verzuckerungs-Gemisch bei 25°.

Tabelle II: ca. 1%ige Lösung, 1 ccm Diastase 1 : 100 auf 200 ccm Verzuckerungs-Gemisch bei 56°.

Tabelle III: ca. 5%ige Lösung, $2^1/_2$ ccm Diastase 1 : 100 auf 100 ccm Verzuckerungs-Gemisch bei 56°.

Tabelle IV: ca. 5%ige Lösung, $2^1/_2$ ccm Diastase 1 : 100 auf 100 ccm Verzuckerungs-Gemisch bei 56°.

Verzuckerung I—III wurde mit gereinigtem Weizenstärke-Amylodextrin, Verzuckerung IV mit ungereinigtem Kartoffelstärke-Amylodextrin ausgeführt (s. S. 62 ff.).

Verzuckerungsgang der anderen Amylodextrine (S. 43 ff.).

Die mit den nach Angabe von S. 43 ff. hergestellten Produkten vorgenommenen Verzuckerungen dienten nur dazu, die Stellung dieser Produkte zu dem zuerst hergestellten Amylodextrin und zu löslicher Stärke näher zu charakterisieren; darum wurden die Versuche nach verhältnismäßig kurzer Dauer unterbrochen.

Tabelle I: Verzuckerung einer ca. 2%igen Lösung des Kartoffelstärkeproduktes mit 1 ccm Diastase auf 200 ccm Verzuckerungsgemisch. (10 ccm Trsbstz. = 0,2123 g). (s. S. 65).

Tabelle I und II (ca. 1 %ig).

Nr.	Verzuckerungsdauer	Reduktion der ca. 1 %igen Lösung bei 25°	Reduktion der ca. 1 %igen Lösung bei 56°	Bemerkungen
1	5′	45,58	90,32	
2	10′	54,15	91,86	
3	20′	66,16	92,52	* Diese wahrscheinlich falsche Bestimmung wurde in der Kurve nicht berücksichtigt.
4	40′	78,97	92,52*	
5	2h	89,13	94,50	
6	5h	93,99	95,45	
7	24h	95,40	96,11	
8	48h	96,29	96,41	
9	4d	96,64	96,41	Diastasezusatz
10	5d	97,34	97,86	
11	9d	98,60	98,23	Diastasezusatz
12	10d	99,01	99,70	
13	14d	100,18	99,70	

Drehung I = 135,2.

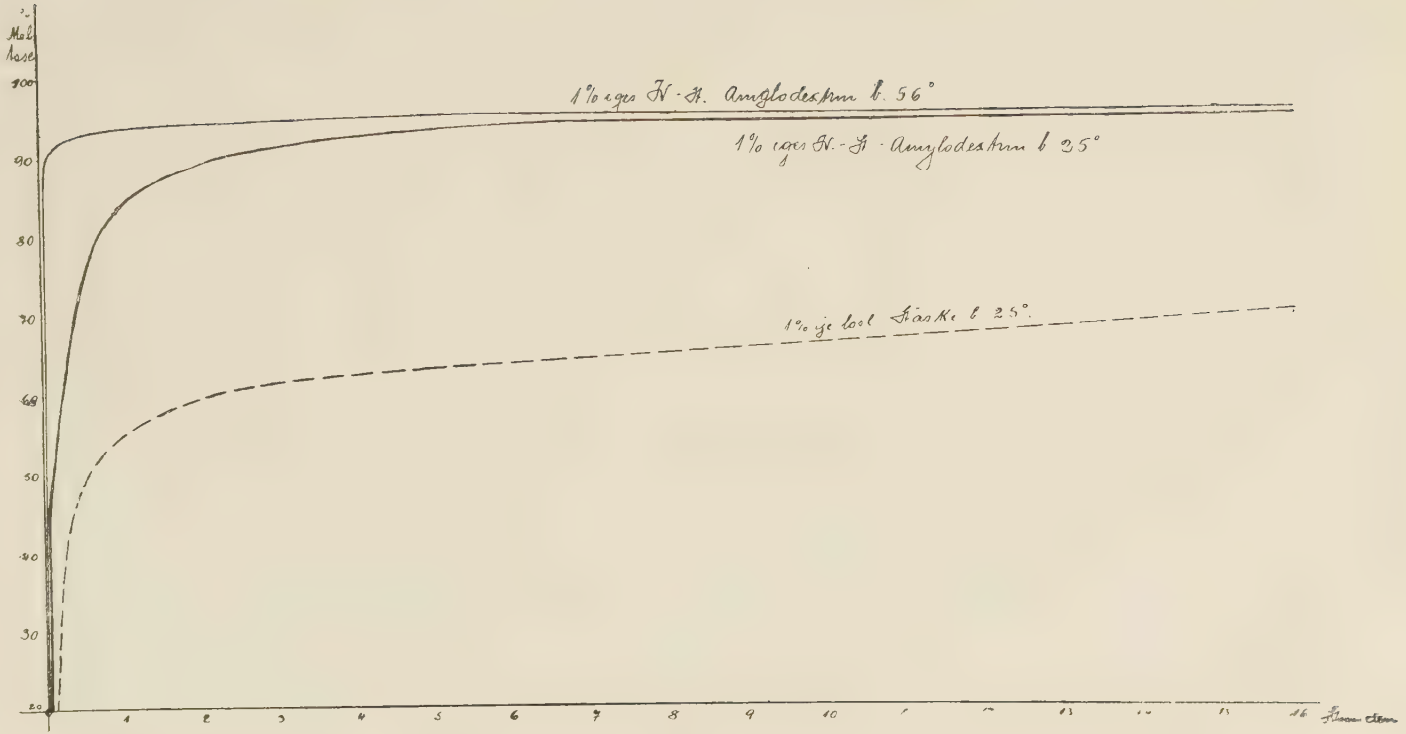
Drehung II = 134,9.

Tabelle III und IV (ca. 5 %ig 56°).

Nr.	Verzuckerungsdauer	Reduktion der ca. 5 %igen Lösung W. St. A.	Reduktion der ca. 5 %igen Lösung K. St. A.	Bemerkungen
1	5′	89,56	88,0	
2	20′	90,59	82,19	
3	24h	94,18	93,35	
4	4d	95,43	95,35	
5	6d	95,43	95,17	
6	7d	96,92	96,28	Diastasezusatz
7	11d	97,60	96,77	
8	12d	99,13	98,07	Diastasezusatz
9	16d	99,59	98,53	

Drehung III = 138,9.

Drehung IV = 139,2.


Mol %
100
90
80
70
60
50
40
30
20
1% iger N.-H. Amylodextrin b. 56°
1% iger N.-H. Amylodextrin b 25°
1% ige Lösl Stärke b 25°.
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
16

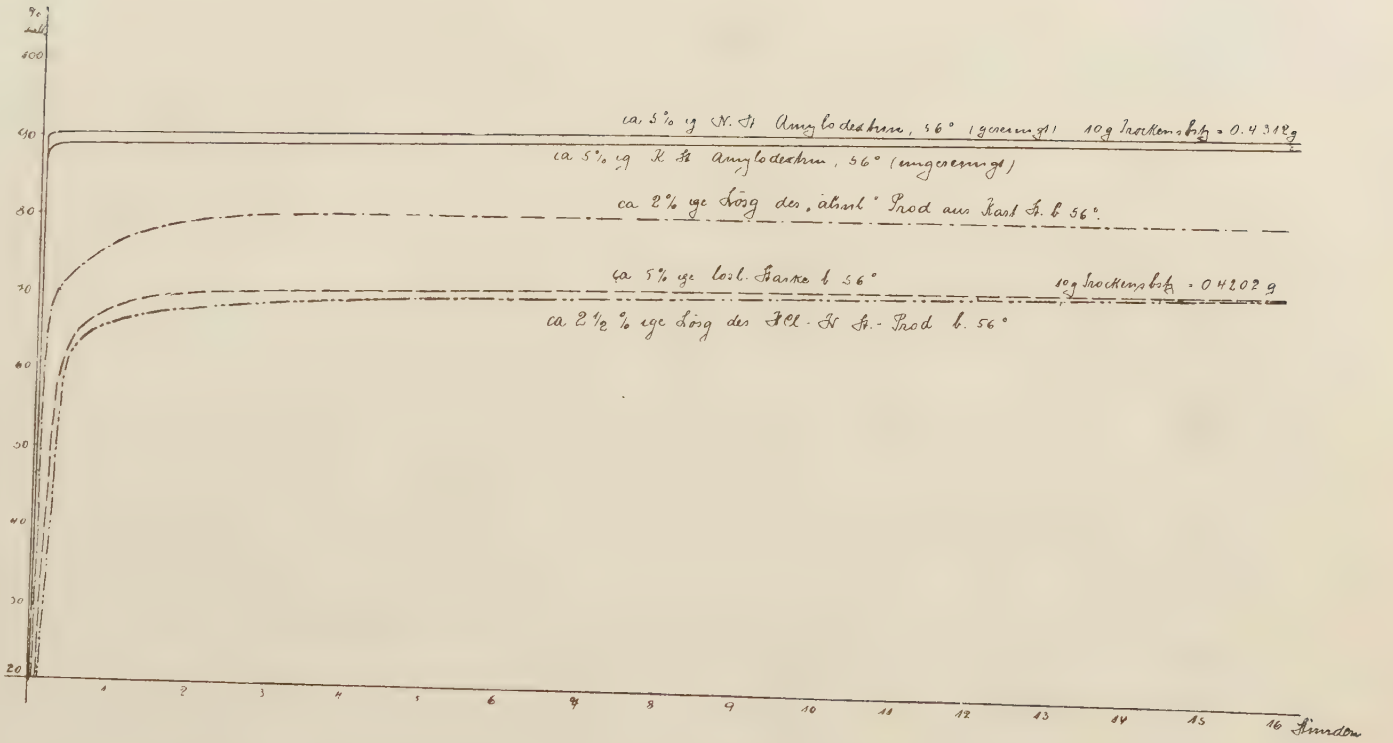

% Jod
100
90
80
70
60
50
40
30
20
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
Minuten
ca. 5% ig N. St. Amylodextrin, 56° (gereinigt) 10g Trockensbst. = 0.4318g
ca 5% ig N. St. Amylodextrin, 56° (ungereinigt)
ca 2% ige Lösg des „alten" Prod aus Kart St. b 56°.
ca 5% ige lösl. Stärke b 56°
10g Trockensbst. = 0.4202g
ca 2½% ige Lösg des HCl-N St.-Prod b. 56°

Tabelle II: Verzuckerung einer ca. 1 %igen Lösung des Weizenstärkeproduktes mit 1 ccm Diastase auf 200 ccm Verzuckerungsgemisch. (10 ccm Trbstz. = 0.0858 g).

Tabelle I. Kartoffel-Stärke-Produkt.			Tabelle II. Weizen-Stärke-Produkt.		
1.	15'	70,02	1.	15'	71,40
2.	30'	73,86	2.	30'	75,—
3.	5h	81,13	3.	5h	80,71
4.	17h	83,08	4.	17h	84,52
5.	4d	85,09	5.	4d	85,48
6.	8d	87,86	6.	8d	88,33

Die Verzuckerungen zeigen, daß auch in dem Verzuckerungsgang (Kurve s. Seite 64) die erhaltenen Körper mehr der löslichen Stärke ähneln, als dem nach den Angaben Maquenne und Roux hergestellten Amylodextrin, worauf ich schon S. 47 hinwies. Die Hauptähnlichkeit der Kurven der zuletzt besprochenen Dextrine und der Stärke liegt in dem allmählichen Uebergang der bis zu ca. 10 Minuten schnell und von ca. 60 Minuten an verhältnismäßig langsam erfolgenden Verzuckerungen, während bei dem ersten Amylodextrin die Kurve schon nach ca. 5 Minuten schroff abbricht.

Verzuckerung des Salzsäureproduktes (S. 47 ff.).

Das Salzsäure-Produkt der Weizenstärke löste sich in einer Konzentration von etwa 2,5 % nicht vollständig durch dreiminutenlanges Erhitzen im Dampftopf. Die unter Druck erhitzte Masse filtrierte ich infolgedessen und ließ, damit sich keine neuen Ausscheidungen bildeten, das Filtrat in ein mit $^1/_2$ ccm Diastase (1 : 100, auf 5 ccm verdünnt) versetztes 200 ccm Kölbchen fließen. Das Verzuckerungsgemisch war noch nicht klar und wurde infolgedessen wiederholt filtriert bis Klärung bis auf eine schwache Opaleszenz eingetreten war. Da die Diastase durch die hohe Temperatur — wie anzunehmen ist — schließlich vollständig zerstört worden war, wurde nach der Abkühlung auf 56° von neuem 1 ccm Diastase 1 : 100 hinzugesetzt. Erst von diesem Gemisch wurden die Trockensubstanzbestimmungen gemacht und von dem Zeitpunkt des zweiten Diastasezusatzes an die Verzuckerungs-

dauer gerechnet. Dadurch dürfte die Kurve (S. 64) in ihren Anfängen fehlerhaft sein; doch zeigt sie uns soviel, daß nicht zwei Phasen sich schroff aneinanderreihen, sondern daß auch dieses Produkt ähnlich wie die Stärke selbst verzuckert wird.

Verzuckerung einer ca. $2^1/_2$ %igen Lösung des Salzsäure-Weizenstärkeproduktes bei 56° mit $1^1/_2$ ccm Diastase 1 : 100 auf 200 ccm Verzuckerungsgemisch. 10 ccm Trockensubstanz = 0,2614 g.

1.	20′	59,26	4.	18h	74,31
2.	30′	63,90	5.	4d	75,13
3.	5h	71,49			

Herstellung und Untersuchung von „Amylopectin".

Zum Schluß möchte ich noch genauer auf das bereits erwähnte „Amylopectin" der französischen Forscher Maquenne und Roux und Gatin-Gruzewska zurückkommen.

Wie Frau Gatin-Gruzewska bewies (s. S. 13ff.),[1] ist das Amylopectin Maquenne und Roux' zweifellos identisch mit der Hüllensubstanz der Stärke, der Amylocellulose älterer Forscher. Dieselben Reaktionen, die Maquenne und Roux für die Hülle, also ihr Amylopectin angeben, findet man bei Brown und Heron für ihre durch Auslaugen zerriebener Stärkekörner hergestellte Amylocellulose (s. S. 7, 8). Dieselben Reaktionen zeigte auch die von mir nach Angabe Maquenne und Roux' hergestellte Amylocellulose (s. S. 30, 31). Ich habe bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß die Hüllensubstanz, die durchaus identisch mit „Amylopectin" sein muß, den Namen „Amylopectin" nicht verdient (s. S. 34 u. 37), da sie keine pectinösen Eigenschaften besitzt; daß ferner die Kleisterbildung nicht auf die Hüllensubstanz zurückgeführt werden kann, weil sonst ein Weizenstärkekleister viel dicker sein müßte, als der entsprechend konzentrierte der Kartoffelstärke. Es ist aber umgekehrt (s. S. 53). Ferner habe ich gezeigt, daß es nicht das Amylopectin und die Notwendigkeit der Neubildung eines das Amylopectin verzuckernden Enzyms ist, auf die die Verzögerung bei der Verzuckerung zurückzuführen ist (s. S. 55), wie Maquenne und Roux annehmen. Nach alle diesem dürfte die Hypothese von dem Bestehen des Amylopectins bereits erschüttert sein.

[1] Comptes Rendus, Bd. 146, S. 540—542.

Trotzdem wollte ich nicht unterlassen. das „Amylopectin“ nach den Angaben von Frau Gatin-Gruzewska (s. S. 14) herzustellen, Angaben, die auch Maquenne als richtig anerkennt.

Zur Untersuchung des fraglichen Körpers hatte ich die Absicht, eine größere Menge herzustellen. 2×40 g Kartoffelstärke wurden mit je 2 l 1%iger Natronlauge aufgequollen, zu 4 l aufgefüllt, mit Essigsäure neutralisiert und mit weiteren 4 l destilliertem Wasser verdünnt. Es empfiehlt sich, die Stärke vor dem Versetzen mit Natronlauge mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei zu verrühren, da sonst Klumpenbildungen eintreten, ferner muß möglichst bald nach der Auflösung in Natronlauge die Verdünnung mit Wasser, die Neutralisation und weitere Verdünnung erfolgen, da sonst die Ausscheidung entweder nicht entsteht oder sich nicht absetzt. Bei schnellem Arbeiten hatte sich das „Amylopectin“ nach vierundzwanzig Stunden am Boden des Gefäßes in voluminöser Schicht abgesetzt. Die vollständig klare überstehende Flüssigkeit reagierte mit Jod tiefblau. Die Schwierigkeit bestand nun in der, von Frau Gatin-Gruzewska nicht angegebenen, „geeigneten“ Trennung der beiden Körper: „Amylose“ (in Lösung) und „Amylopectin“. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert und, da es nur auf die Gewinnung des Amylopectins ankam, weggegossen. Die zurückbleibende voluminöse Ausscheidung (in einer Flüssigkeitsmenge von ca. 1 l) gab aber ebenfalls tiefe Blaufärbung mit Jod, ein Zeichen, daß noch Amylose vorhanden war. Zur Reinigung wurde viermal mit ca. 7 l Wasser versetzt, digeriert, stehen gelassen und abgehebert. Die Blaufärbung war immer noch nicht verschwunden. Ich versuchte nun nach Absaugen der überstehenden Flüssigkeit den Bodensatz zu filtrieren, um so die Ausscheidung von der Flüssigkeit zu trennen. Das Gemisch filtrierte jedoch nicht. Ebensowenig gelang mir eine weitere Trennung durch Zentrifugieren. Auf diese rein mechanische Weise ließ sich also das Amylopectin nicht von der übrigen Flüssigkeit trennen, in der es (nach Abhebern der überstehenden) noch suspendiert war. Unter dem Mikroskop war deutlich die hüllenartige Form des ausgeschiedenen Körpers sichtbar. Eine kleine Menge des Körpers brachte ich zum Trocknen auf Filtrierpapier, kratzte ab und erhielt mit Jod Blauviolettfärbung, die Reaktion, die Gatin-Gruzewska für Amylopectin angibt.

Es ist mir nicht bekannt, auf welchem Wege Gatin-Gruzewska

die Ausscheidung von der Flüssigkeit vollständig getrennt hat, doch da sie von der Anwendung chemischer Mittel nichts verlauten läßt, so glaube ich, daß auch ihr die Trennung nicht vollständig gelungen sei und daß der blaue Ton noch von anhaftender Amylose herrührt.

Um zum Ziele zu kommen, gab ich zu dem Gemisch in der Kälte 20 ccm Diastaselösung 1 : 100, darauf fußend, daß die Hüllen, die höchsten Kondensationsstufen des Stärkestoffes, in ungelöstem Zustand von Diastase nicht angegriffen werden. Die Flüssigkeit klärte sich bereits nach Verlauf einer viertel Stunde merklich und setzte nun ihrerseits wieder einen Bodensatz von bedeutend geringerer Menge ab. Nach Abhebern und Waschen konnte dieser Bodensatz verhältnismäßig leicht filtriert und ausgewaschen werden. Die Jodfärbung dieses Körpers wies keinen blauen Ton mehr auf, sie war rein braun. Unter dem Mikroskop war auch hier noch deutlich die hüllenartige Form zu erkennen, jedoch in viel dünneren Häutchen als vor der Behandlung mit Diastase. Die Ausbeute war sehr gering, betrug höchstens wenige Gramm. Obgleich ein chemisches Mittel zur Isolierung der Hüllen angewandt worden ist, muß doch angenommen werden, daß in dem Endprodukt noch das gesuchte „Amylopectin" vorliegt; es kann durch die Diastasewirkung nicht zerstört worden sein, was aus folgenden Versuchen hervorgeht: suspendiert man rohe Kartoffelstärke in kaltem Wasser, fügt zu 1 l dieses Gemisches 20 ccm Diastase 1 : 100, nutscht ab, wäscht gründlich aus und erhitzt den Filterrückstand mit Wasser: so erhält man einen Kleister. Nach der Ansicht Maquenne und Roux' wird der Kleister durch Amylopectin gebildet; dieses kann also durch die erwähnte Behandlung nicht zerstört worden sein. Es ist selbstverständlich, daß diese Versuche nur vom Gesichtspunkt der französischen Theorieen als Beweismittel in Betracht gezogen werden können.

In dem erhaltenen Körper liegt also das nach Frau Gatin-Gruzewska's Angaben hergestellte „Amylopectin" vor, vermutlich allerdings in reinerem Zustand als es von Frau Gatin-Gruzewska selbst hergestellt wurde.

Untersuchung des „Amylopectins".

1. Mikroskopisches Bild: hüllenartige dünne Häutchen.
2. Jodfärbung: braun; nach dem Kochen und Erkalten lassen: blau.

3. Löslichkeit: in kaltem und warmem Wasser unlöslich! beim Kochen zum Teil löslich, gänzlich unter Druck. Die Viskosität der Lösung ist gering.

4. Durch Diastase in der Kälte unangreifbar.

Das sind selbstverständlich dieselben Reaktionen, die bereits die hergestellte Amylocellulose (s. S. 31) zeigte, dieselben, die von Brown und Heron[1] für die Stärkecellulose angegeben wurden.

5. Die Verzuckerung (nach Auflösung im Dampftopf bei $5\,^1/_2$ Atmosphären) mittels frischer Diastase bei 56^0 zeigt einen Verlauf, der dem der löslichen Stärke sehr ähnlich ist[2].

Hierdurch dürften die letzten Zweifel an dem Nichtbestehen des Amylopectin überwunden sein.

Zusammenfassung.

1. Eine echtlösliche Stärkesubstanz ist im Kleister nicht vorhanden, ebensowenig ein nur kleisterbildendes Amylopectin. (Seite 23—25; S. 34 und 69.)

2. Es ist kein Grund vorhanden, von der Nägeli'schen Vorstellung über die Zusammensetzung des Stärkekornes abzugehen, nach welcher die Hauptmenge des Stärkekornes aus Granulose und der bei weitem kleinere Teil — die äußere Schicht — aus Stärkecellulose besteht. (S. 13.)

3. Beide Substanzen sind durch Uebergänge verschiedener Kondensationsstufen miteinander verknüpft und bilden zusammen mit diesen den „Stärkestoff", wie sich O. Saare ausdrückt. (S. 36.) Die hohen Kondensationsstufen bilden die Außenschicht, die niederen die inneren Schichten. Der Uebergang ist bei den Getreidestärken ein allmählicher, bei der Kartoffelstärke ein schroffer. (S. 50, 51.)

4. Die Kleisterbildung ist nicht die Folge der Anwesenheit eines pectinösen Körpers neben einem echt löslichen; sie ist vielmehr durch die kolloidale Beschaffenheit des Stärkestoffes an sich bedingt. Man

---

[1] Ann. 199, S. 189 ff.

[2] Auch diese Eigenschaft trifft für Brown und Heron's Stärkecellulose zu. (s. auch Seite 7.)

hat sich die Kleisterbildung folgendermaßen vorzustellen: die Stärkesubstanz zerfällt bei der Verkleisterung in mehr oder weniger große Molekülkomplexe, die als solche Wasser aufnehmen und sich im Wasser verteilen. (S. 37.)

5. Der Name „Rückbildung" für die Ausscheidung der höchsten Anteile des Stärkestoffes aus dem Kleister bei längerem Stehen, wird besser durch „Ausscheidung" ersetzt; man hat darunter einen der Krystallisation verwandten Vorgang zu verstehen. (S. 7 u. 37.)

6. Die Verflüssigung kann als Spaltung der hohen in niedere Molekülkomplexe angesehen werden. (S. 37.)

7. Der nach Angabe von Maquenne und Roux hergestellte Körper (S. 39) ist nicht Granulose, (oder Amylose), sondern ein Amylodextrin. (S. 40.)

8. Die von Maquenne und Roux als der Amylose „ähnlich„ bezeichneten Produkte, ähneln weder der Amylose noch dem dargestellten Amylodextrin, sondern der löslichen Stärke. (S. 47.)

9. Die hohen Maltosezahlen bei den Verzuckerungen durch Maquenne und Roux dürften zurückzuführen sein:

a) auf die Methode der Zuckerbestimmungen.

b) auf geringe Mengen von Dextrose. (S. 58.)

10. Eine Enzymneubildung ist zur Fortführung der Verzuckerung nach Eintritt der Hemmung nicht erforderlich. (S. 55.)

11. Eine Selbstverstärkung findet bei Diastaselösungen (aus Diastase absol. Merck) nicht statt. (S. 26.)

12. Bei der Verzuckerung tritt Spaltung der Stärke- und Dextrinmoleküle bis zur Maltose auf. Der Grund der Verzuckerungshemmung liegt in der Bindung der Diastase an die entstandene Maltose und in der Bildung eines schwer angreifbaren Dextrins. (S. 60.)

13. Nur Stärkesole geben mit Jod Blaufärbung, Stärkegele nicht. (Seite 36)

14. Tabellen zur Bestimmung der physikalischen Beschaffenheit der verschiedenen Stärkekörner. (S. 50, 51.)